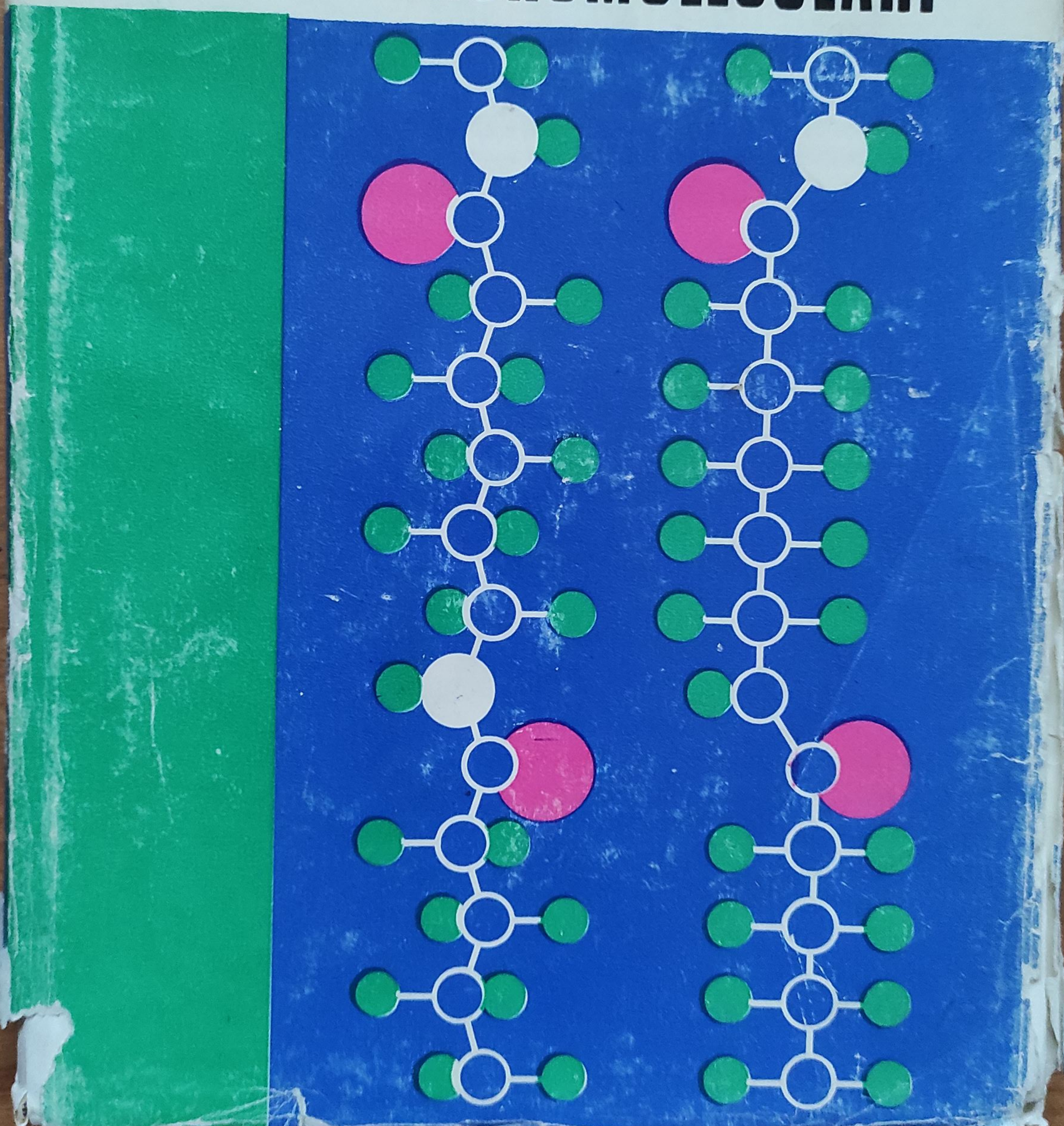
CRISTOFOR SIMIONESCU

DOREL FELDMAN

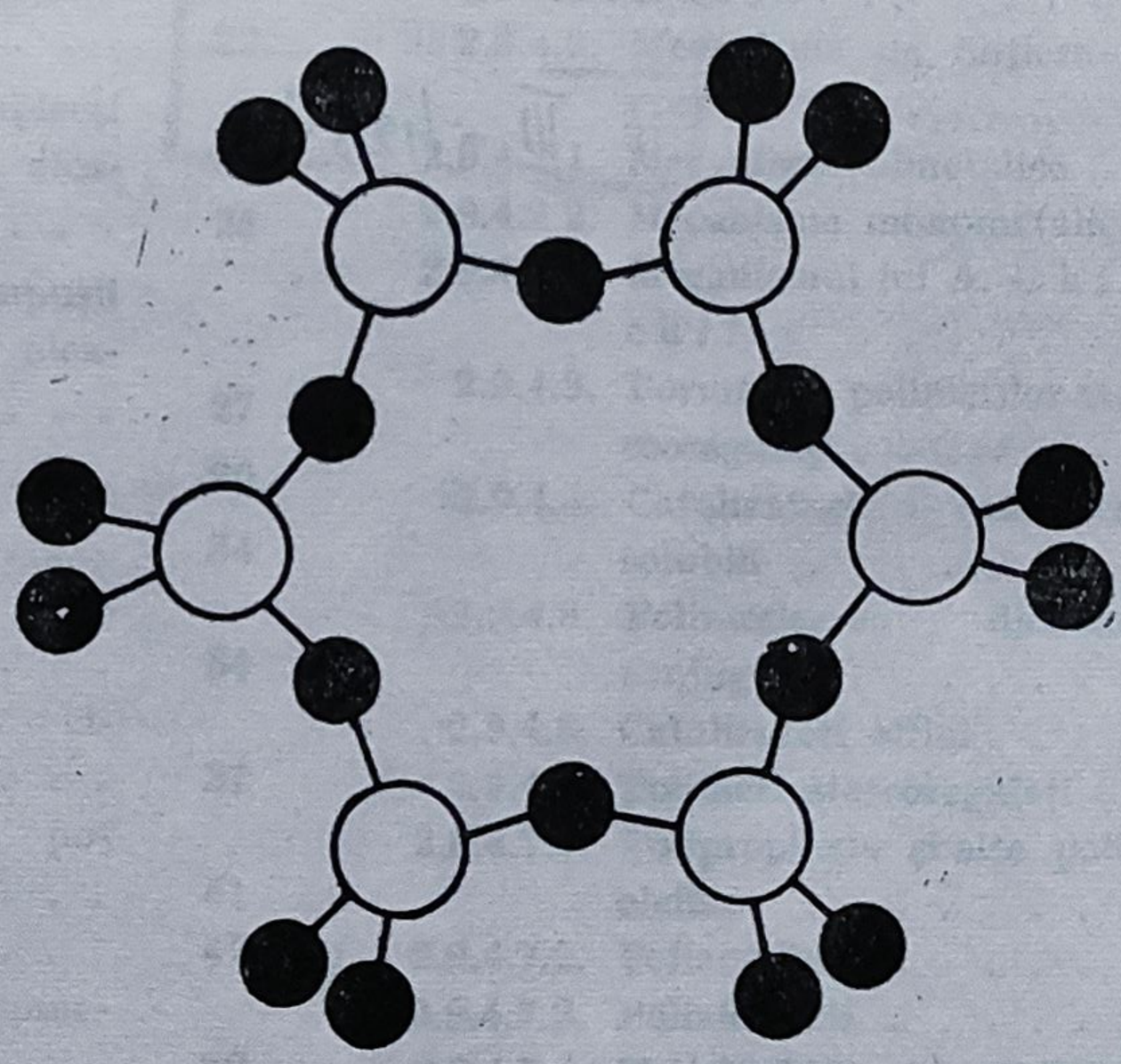
...RATAT DE CHIMIA COMPUŞILOR MACROMOLECULARI



Cristofor Simionescu

Dorel Feldman

TRATAT DE CHIMIA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI



176403
B.C.U. - IASI

Cuprins

2. 9. *Polimerizarea ionică* . . 9
2.9.1. Polimerizarea anionică . 10
2.9.1.1. Inițierea 15
2.9.1.1.1. Activitatea catalizatorilor organo-metalici . . . 17
2.9.1.1.2. Catalizatori organo-metalici. Clasificare . . . 20
2.9.1.1.3. Inițierea prin transfer de electron către monomer 22
2.9.1.1.4. Inițierea cu complecși stabili ai metalelor alcaline 25
2.9.1.1.5. Inițierea cu compușii cetilici ai metalelor alcaline 27
2.9.1.1.6. Electroinițierea 30
2.9.1.1.7. Radioinițierea 34
2.9.1.1.8. Cazul monomerilor carbonilici 34
2.9.1.1.9. Cazul monomerilor ciclici 37
2.9.1.1.10. Cazul monomerilor polari 41
2.9.1.2. Creșterea lanțului . . . 47
2.9.1.2.1. Reactivitatea monomerului 50
2.9.1.2.2. Influența mediului . . . 53
2.9.1.2.3. Influența temperaturii. . 56
2.9.1.2.4. Influența contraionului . 57
2.9.1.2.5. Efectul penultim . . . 60
2.9.1.2.6. Polimerii permanent crescători „vii” 62
2.9.1.3. Intreruperea creșterii carbanionilor 66
2.9.1.4. Cinetica polimerizării anionice 67
2.9.2. Telomerizarea anionică . 75
2.9.3. Copolimerizarea anionică 82
2.9.4. Polimerizarea anion-coordinativă 86
2.9.4.1. Catalizatori Ziegler-Natta 92
2.9.4.2. Mecanisme de inițiere și creștere 101
2.9.4.2.1. Mecanisme bimetalice . . 101
2.9.4.2.2. Mecanisme monometalice 105
2.9.4.2.3. Mecanismul lui A. Ghilchrist 109
2.9.4.3. Formarea polimerilor stereoregulați 109
2.9.4.4. Catalizatori complecși solubili 112
2.9.4.5. Polimerizarea dienelor conjugate 125
2.9.4.6. Catalizatori alfini 133
2.9.4.7. Polimeri stereoregulați . 137
2.9.4.7.1. Polipropilena și alte poliolefine 137
2.9.4.7.2. Poliacetilene 140
2.9.4.7.3. Polialomerii 143
2.9.4.7.4. Polialdehide și poliolefinoxizi 145
2.9.4.8. Nomenclatura polimerilor stereoregulați . . . 149
2.9.5. Polimerizarea cationică . 155
2.9.5.1. Generalități 155
2.9.5.1.1 Ionii carbonium 155

2.9.5.2. Mecanismul catalizei. Funcţia catalizatorului . 160
2.9.5.3. Iniţierea. Cazul monomerilor olefinici. 162
2.9.5.4. Alţi iniţiatori. Radiaţiile ionizante 169
2.9.5.5. Creşterea lanţului . . . 171
2.9.5.5.1. Influenţa structurii monomerului 171
2.9.5.5.2. Influenţa dizolvantului 173
2.9.5.5.3. Influenţa contraionului 174
2.9.5.6. Transferul de lanţ . . . 176
2.9.5.7. Întreruperea creşterii macrocationilor 184
2.9.5.8. Polimerizarea cationică a monomerilor carbonilici şi ciclici 186
2.9.5.8.1. Polimerizarea cationică stereoregulată 191
2.9.5.9. Telomerizarea cationică . 194
2.9.6. Copolimerizarea cationică 200
2.9.7. Bloccopolimerizarea . . 205
2.9.8. Obţinerea copolimerilor grefaţi 206
2.9.8.1. Grefarea prin mecanisme anionice 206
2.9.8.1.1. Grefarea prin iniţiere carbanionică 207
2.9.8.1.2. Grefarea polimerilor vinil-alchil-arilici 208
2.9.8.1.3. Grefarea polimerilor vinilici-aril-substituiţi . . . 208
2.9.8.1.4. Grefarea polimerilor vinilici substituiţi cu nuclee condensate 209
2.9.8.1.5. Grefarea polimerilor vinilici-aril-halogenaţi . . . 209
2.9.8.1.6. Grefarea prin intermediul poliradicalanionilor şi dianionilor macromoleculari 210
2.9.8.1.7. Grefarea polimerilor vinil-aromatici 211
2.9.8.1.8. Grefarea compuşilor macromoleculari cu grupe carbonil 212
2.9.8.1.9. Grefarea polimerilor cu grupe hidroxilice 215
2.9.8.1.10. Grefarea compuşilor macromoleculari ce au grupe cu azot 218
2.9.8.1.11. Grefarea prin dezactivare carbanionică 221
2.9.8.2. Grefarea prin mecanisme cationice 223
2.9.8.3. Obţinerea copolimerilor grefaţi cu sisteme catalitice Ziegler-Natta. 230
Bibliografie 233

Lista prescurtărilor folosite

Ac. ac. — acetil-acetonat
Ar — aril
AM — acrilat de metil
AN — acrilonitril
AV — acetat de vinil
Bu — butil
i-Bu — izobutil
C_2 — etenă
C_3 — propenă
Cel — rest de celuloză
DMF — NN-dimetil-formamidă
EDA — complex electrono-donor-acceptor
Et — etil
IR — infraroşu
KD — constantă dielectrică
pK_a — constantă de aciditate
M — monomer
MAM — metacrilat de metil
Me — metil
Mt — metal
N-CA — N-carboxi-anhidride
N-VC — N-vinil-carbazol
PAN — poliacrilonitril
PMAM — poli-(metacrilat de metil)
β-PL — β-propiolactonă
PP — polipropilenă
R — alchil
RES — rezonanţă electronică de spin
RPE — rezonanţă paramagnetică electronică
S — stiren
S_N1 — substituţie nucleofilă de ordinul *I*
S_N2 — substituţie nucleofilă de ordinul *II*
THF — tetrahidrofuran
UC — unitate catalitică

Biblioteca Facultății de Chimie

2.9. POLIMERIZAREA IONICĂ

Un deosebit interes teoretic şi o importanţă practică crescîndă prezintă reacţiile de polimerizare ionică; acestea se denumesc uneori *polimerizări catalitice* şi pot fi realizate în prezenţa unor substanţe cu caracter acid sau bazic.

Polimerizarea ionică permite reglarea reacţiei de creştere a macroionilor şi obţinerea unor compuşi macromoleculari cu proprietăţi prestabilite.

Spre a ilustra importanţa practică a acestui gen de polimerizare este suficient să menţionăm că prin intermediul său se obţin astăzi la scară industrială polietilenă liniară, polipropilenă izotactică, poliizobutilenă, cauciuc butilic, poli-(cis-1,4-izoprenul), poli(-*cis*-1,4-butadiena) şi alţi polimeri înalţi. Toţi aceşti compuşi macromoleculari se caracterizează printr-o microstructură regulată care, se reflectă şi în indici fizico-mecanici superiori.

Polimerizarea ionică ca şi aceea ce se desfăşoară prin mecanism radicalic este o reacţie înlănţuită.

În procesul de polimerizare radicalică doar reacţia de iniţiere este într-o oarecare măsură reglabilă. Totuşi, microstructura lanţului macromolecular este determinată de etapa de creştere, independentă de natura şi proprietăţile iniţiatorului ca şi de procedeul de iniţiere. Prin acest mecanism se pot obţine polimeri înalţi cu o structură relativ regulată, dacă procesul se realizează la temperaturi scăzute (—40 °C sau chiar mai coborîte).

Spre deosebire de polimerizarea prin radicali liberi, cea ionică se poate regla schimbînd catalizatorul şi natura mediului în care ea se produce.

Ca şi polimerizarea radicalică cea ionică decurge prin cîteva reacţii elementare, însă intermediarii activi nu sînt radicali liberi sau macroradicali, ci compuşi de tip ionic. Reacţiile se produc prin formarea ionilor ce conţin carbon trivalent încărcat negativ (carbanioni) sau pozitiv (carbocationi sau ioni de carbonium).

Natura catalizatorului condiţionează formarea unuia sau a celuilalt tip de ioni.

Funcţie de semnul sarcinii carbonului trivalent de la extremitatea macroionului crescător se deosebeşte polimerizarea anionică (carbanionică) de cea cationică (carbocationică).

Ionul activ ce se formează în etapa de iniţiere se află în tot timpul reacţiei de creştere în cîmpul contraionului (ion cu sarcină contrară) cores-

punzător, provenit din descompunerea catalizatorului. Ambii ioni formează o pereche ionică reactivă, rămînînd legaţi pînă la întreruperea creşterii macroionului.

Catalizatorii capabili să amorseze polimerizarea anionică sînt baze puternice, metale sau compuşi organometalici, în timp ce polimerizarea cationică poate fi iniţiată cu catalizatori acizi protonici puternici sau de tip Friedel-Crafts. Există argumente ce permit să se considere că, pentru iniţierea polimerizării cationice e necesară prezenţa în sistem a unor cantităţi mici de cocatalizator, ca de exemplu, apă, alcool, acid halogenat; în astfel de situaţii catalizatorul activ este aductul constituit din substanţe cu caracter acid şi cocatalizator. Acest aduct se disociază cu uşurinţă eliberînd un proton ce iniţiază polimerizarea şi un ion încărcat negativ (contraionul).

Drept monomeri activi, în procese de polimerizare ionică, se pot folosi compuşi vinilici ce conţin substituenţi electronodonori sau electronoacceptori capabili să polarizeze dubla legătură. În funcţie de natura substituentului se modifică, nu numai densităţile electronice la atomii de carbon ci şi distribuţia sarcinilor.

De remarcat faptul, că pînă în prezent nu s-au găsit pentru toţi monomerii ce polimerizează prin mecanism radicalic şi conţin substituenţi polari, condiţii de polimerizare ionică.

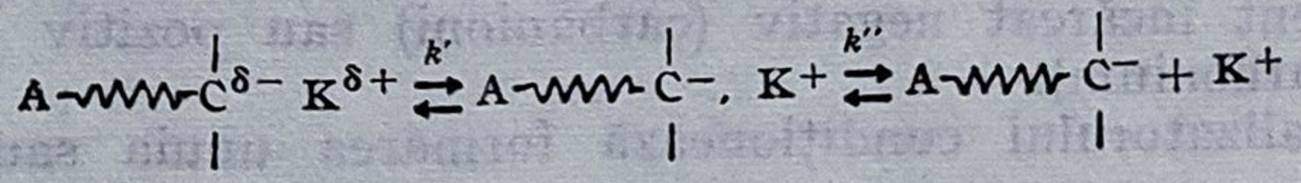
Studiul proceselor de polimerizare şi copolimerizare ionică e relativ recent şi datorită acestui fapt nu-s încă complet definite legile ce privesc condiţiile polimerizării ionice ca structura monomerului şi a catalizatorului, natura mediului, etc.

Pentru mulţi monomeri s-au putut stabili căile polimerizării anionice în special în prezenţa unor catalizatori insolubili. În ceea ce priveşte polimerizarea cationică condiţiile nu-s încă precizate la numeroşi monomeri.

2.9.1. POLIMERIZAREA ANIONICĂ

Tipului anionic îi aparţin reacţiile de polimerizare în care lanţurile în creştere sînt încărcate negativ.

Ca şi în cazul polimerizării cationice sînt posibile stări diferite ale centrilor activi, plecînd de la molecule polarizate şi ajungînd prin perechile ionice la ioni liberi.



[2—919]

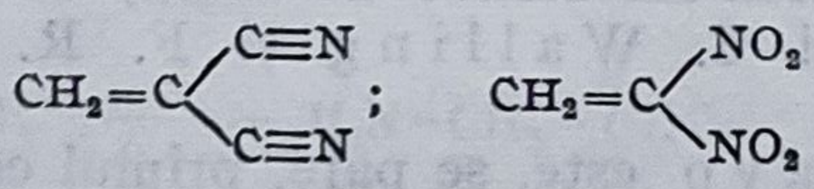
Datorită unor astfel de aspecte, ambele tipuri de procese ionice — deşi sarcinile lanţurilor crescătoare sînt diferite — posedă unele trăsături comune:

a — influenţa deosebită a polarităţii mediului asupra cineticii polimerizării;

b — dependenţa vitezelor stadiilor elementare ale procesului şi a microstructurii polimerului de natura contraionului;

c — posibilitatea excluderii totale a etapei de întrerupere a creşterii şi formării polimerilor crescători („vii").

În acelaşi timp, deosebirea între sarcinile centrilor activi, condiţionează capacitatea multor monomeri de a polimeriza numai prin unul din cele două mecanisme ionice. Astfel, tendinţa spre mecanismul anionic este caracteristică monomerilor de tipul $CH_2 = CHX$ în care substituientul (NO_2, $-C\equiv N$, $-COOR$, $-CH=CH_2$, etc.) micşorează densitatea electronică de la legătura dublă. Într-o măsură accentuată polimerizează anionic monomeri disubstituiţi simetric ca:



Polimerizarea anionică este de asemenea posibilă pentru o serie de derivaţi saturaţi ce conţin gruparea carbonilică (aldehide sau cetone), o serie de compuşi ciclici ca oxizi (eteri), amide (lactame), esteri (lactone) ca şi pentru monomeri ca acrilamida sau monoizocianaţi.

Reacţia de polimerizare anionică se poate cataliza cu substanţe chimice foarte variate ca: hidroxizi, carbonaţi, alcoxizi, metale alcaline, alcalino-teroase, baze Lewis (piridină şi fosfine), compuşi organo-metalici, hidruri, amiduri, catalizatori-multicomponenţi ca cei alfini, Ziegler-Natta, săruri cuaternare de amoniu, etc.

Deşi, reacţiile de polimerizare anionică a olefinelor au fost efectuate pentru prima oară în urmă cu peste 50 de ani, posibilităţile acestei metode de a conduce la polimeri înalţi au început a fi apreciate la justa valoare în ultimii 15—20 ani.

Primele cercetări constau în special în polimerizarea dienelor conjugate ca: butadiena, izoprenul, 1-fenilbutadiena, 2,3-dimetilbutadiena [989—992] şi altele, folosind drept iniţiatori metale alcaline ca Na şi Li.

Iniţierea polimerizării dienelor cu organo-alcali a putut fi realizată în anul 1930 [993], deşi adiţia butil-litiului la olefine a fost descrisă în 1929 de către Ziegler, iar reacţiile de adiţie a cumil-potasiului în 1928 [994—995]. În anul 1930 C. S. Marvel a relatat, de asemenea, asupra reacţiilor rapide de adiţie a alchil-litiului la etilenă.

Stirenul a fost polimerizat prin mecanism anionic încă în 1914 [990]; polimerizării pe această cale a monoolefinelor nu i s-a acordat consideraţia cuvenită pînă în 1948 cînd s-a relatat transformarea metacrilonitrilului în compuşi macromoleculari cu derivaţi Grignard şi trifenil-metil-sodiu [996].

În anul 1936 N. D. Scott a comunicat polimerizarea 1,2-dihidronaftalinei, cu ajutorul unui complex solubil format între Na şi naftalen în mediu de eter [997]. M. Szwarc a reluat în 1956 acest tip de iniţiere, aplicîndu-l în cazul stirenului [998]. În afară de studiile laborioase ale lui M. Szwarc, o contribuţie majoră la dezvoltarea recentă a acestui

domeniu o constituie comunicarea lui F. W. Stavely [999] din 1956, referitoare la polimerizarea izoprenului cu dispersii de Li.

În 1940 L. M. Ellis a folosit butil-litiul la polimerizarea etilenei; studiile n-au fost însă extinse în acel timp şi la alte olefine, probabil datorită necunoaşterii rolului jucat de solvenţii polari în reacţiile de polimerizare anionică. De altfel, pînă în ultimii ani n-a existat o apreciere corectă a importanţei absenţei complete a impurităţilor reactive şi a folosirii temperaturilor scăzute în vederea favorizării formării polimerilor cu mase moleculare ridicate.

Primele studii sistematice referitoare la determinarea constantelor de copolimerizare în sistemele anionice au fost efectuate independent în 1950, asupra amestecului stiren-metacrilat de metil, de către Y. Landler [1000] pe de o parte şi C. Walling şi F. R. Mayo [1001] pe de alta.

De altfel, F. R. Mayo este, se pare, primul care a recomandat utilizarea copolimerizării în scopul identificării naturii speciilor active în etapele de iniţiere şi creştere din reacţiile de polimerizare catalizate. C. Walling şi F. R. Mayo [1001] au arătat că polimerul format, plecînd de la un raport iniţial de 1 : 1 (stiren-metacrilat de metil), este polistiren, polimetacrilat sau un copolimer, în funcţie de natura catalizatorului care poate fi un derivat Friedel-Crafts (iniţiere cationică), un metal alcalin (iniţiere anionică) sau un peroxid (iniţiere prin radicali).

Cîteva rezultate obţinute de aceşti cercetători sînt prezentate în tabela 153; diferenţele accentuate privind compoziţiile copolimerilor i-au condus la concluzia că polimerizarea iniţiată cu Na sau K trebuie să fie de natură carbanionică.

Tabela 153

Compoziţiile copolimerilor stiren-metacrilat de metil obţinuţi cu diferiţi iniţiatori [1001]

Natura iniţiatorului	Temperatura, °C	% Stiren în copolimer la un raport al monomerilor de 1 : 1
Peroxid de benzoil	60	51
$SnCl_4$	30	99
Na	30	1
K	30	1

Observaţia lor constituie unul dintre cele mai puternice argumente privind natura într-adevăr anionică a polimerizării iniţiate de Na. Mai mult chiar, M. Szwarc şi J. J. Hermans [1002] au sugerat faptul, că compoziţia copolimerului stiren-metacrilat de metil constituie o probă ce ar putea releva natura etapei de creştere, în cazul utilizării unui iniţiator al cărui mecanism de acţiune nu este cunoscut.

Caracterul cinetic înlănţuit al polimerizării anionice a fost schiţat cantitativ, pentru prima oară de către W. C. E. Higginson şi colab. [1003] în cazul polimerizării stirenului cu catalizator amidură de potasiu

în amoniac lichid. Cu acest prilej s-au diferențiat cele trei reacții de bază și anume:

— *Disocierea catalizatorului urmată de adiția la monomer a unui anion amidură* (NH_2^-).

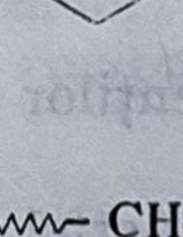
— *Creșterea prin adiții succesive ale monomerului la grupele terminale ale macroanionilor crescători.*

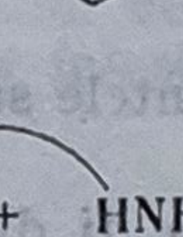
— *Întreruperea creșterii prin transferul unui proton de la o moleculă de solvent.*

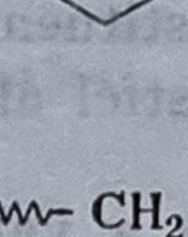
$$KNH_2 \rightleftharpoons K^+ + :NH_2^-$$

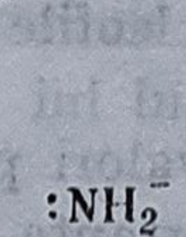
$$:NH_2^- + CH_2=CH \xrightarrow[\text{(inițierea)}]{} H_2N-CH_2-\ddot{C}H^-$$

$$\sim\!\!\sim CH_2-\ddot{C}H^- + CH_2=CH \xrightarrow[\text{(creșterea)}]{} \sim\!\!\sim CH_2-CH-CH_2-\ddot{C}H^- \quad [2-920]$$

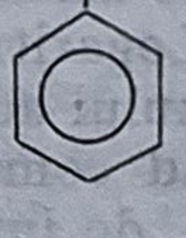


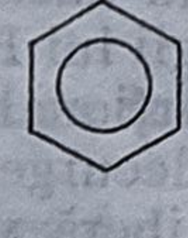






$$\sim\!\!\sim CH_2-\ddot{C}H^- + HNH_2 \xrightarrow[\text{(întreruperea)}]{} \sim\!\!\sim CH_2-CH_2 + :NH_2^-$$

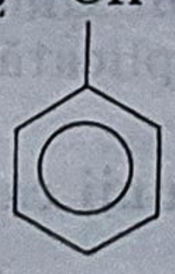


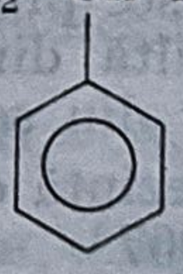


Prezența unei grupări terminale NH_2 în fiecare lanț macromolecular a constituit un puternic argument pentru inițierea propusă. Acest fapt ca și absența nesaturării în polimer, dovedește că în proces nu are loc vreo reacție de transfer către monomer.

Deoarece în cursul polimerizării amidura nu-i consumată, s-a respins posibilitatea întreruperii creșterii ce implică participarea ionilor de potasiu:

$$\sim\!\!\sim CH_2-\bar{C}H + K^+ \longrightarrow \sim\!\!\sim CH_2-\bar{C}H\,K^+ \quad [2-921]$$





În cazul discutat, întreruperea creşterii a constat într-o reacţie de transfer care a provocat terminarea numai a lanţurilor materiale şi nu şi a celor cinetice. Lucrări mai recente au arătat, că polimerizările anionice nu au o etapă inerentă de întrerupere ci dimpotrivă dacă reacţia are loc într-un solvent inactiv şi în absenţa totală a impurităţilor reactive, grupele terminale anionice pot supravieţui nedefinit de mult în concentraţii relativ mari. Din acest motiv, produsele reactive ale unor reacţii de polimerizare anionică au fost denumite polimeri crescători („vii") [1004]. Aceasta deosebeşte majoritatea polimerizărilor anionice de cea omogenă radicalică sau cationică.

În principiu, este posibil să se obţină acelaşi fenomen de formare a polimerilor „vii" şi în polimerizarea cationică a olefinelor, dacă se creează condiţii adecvate (de ex. folosirea unui catalizator cu activitate specifică).

Datele din literatură asupra naturii anionice a centrilor activi se bazează nu numai pe consideraţii calitative ci şi pe analiza cantitativă a rezultatelor experimentale cu ajutorul legii lui Hammet [1005]. Această lege leagă valoarea constantei vitezei de reacţie a derivaţilor benzenului de caracteristicele substituenţilor săi. Ea se formulează prin relaţia:

$$\ln \frac{k}{k_0} = \rho\sigma, \qquad [2-922]$$

în care: k şi k_0 sînt constantele vitezelor reacţiilor studiate pentru nucleul de benzen substituit şi nesubstituit; — ρ coeficient caracteristic reacţiei considerate, iar — σ constantă ce se referă la proprietăţile electrofile sau nucleofile ale substituentului.

Semnul lui σ este astfel ales încît, constantele substituenţilor electrofili să fie valori pozitive.

Importanţa concretă a valorii lui σ poate fi diferită. Astfel, Hammet a ales valorile σ în baza constantelor de disociere ale acizilor benzoici substituiţi. Sensul legii lui Hammet este foarte simplu. Logaritmul constantelor vitezei este proporţional cu energia liberă a complexului activ, prin stadiul formării căruia decurge reacţia dată. În cazul cînd complexul activ are sarcină, energia liberă va depinde, înainte de toate, de interacţiunea electrostatică a componenţilor. În primă aproximaţie această legătură poate fi socotită liniară (primul membru descompunîndu-se în serie).

În schimbarea energiei libere, la formarea complexului de tranziţie intervine lucrul forţelor electrostatice $E\mu$, în care:

— μ este momentul dipolar propriu derivatului benzenic;

— E cîmpul electric creat de molecula a cărei reacţie se studiază.

Logaritmul constantelor vitezei este legat liniar de variaţia energiei libere, adică de produsul $E\mu$. Mărimea σ ce caracterizează polaritatea după Hammet, este proporţională în prima aproximaţie cu momentul dipolar. De aici rezultă direct legea ce a fost aplicată la polimerizarea ionică a monomerilor din seria stirenului.

În figura 151 se prezintă datele obţinute pentru unii catalizatori anionici şi cationici [1006, 1007].

După cum se poate constata, în ambele cazuri se obţin corelaţii liniare, prevăzute de altfel de această lege; înclinarea diferită a dreptelor este urmare a sarcinilor variate ale atomilor de carbon din complecşii activi.

Faţă de diferiţi alţi agenţi, compuşii organometalici se disting printr-o reactivitate ridicată. De aceea la iniţierea anionică se impune o îngrijită purificare prealabilă a monomerului, a solventului ca şi a aparaturii.

În cazul polimerizării anionice, rolul substanţelor străine este deosebit de important, mult mai important decît în cea cationică. Astfel, urmele de umiditate, care în cazul polimerizării cationice pot avea acţiune cocatalitică, uneori dezactivează total iniţiatorul anionic. Ţinînd seama de faptul că de obicei concentraţia activatorilor obişnuiţi este de ordinul 0,0001—0,0005 moli/l este lesne de închipuit cît de avansată trebuie să fie puritatea componenţilor folosiţi în experimentări.

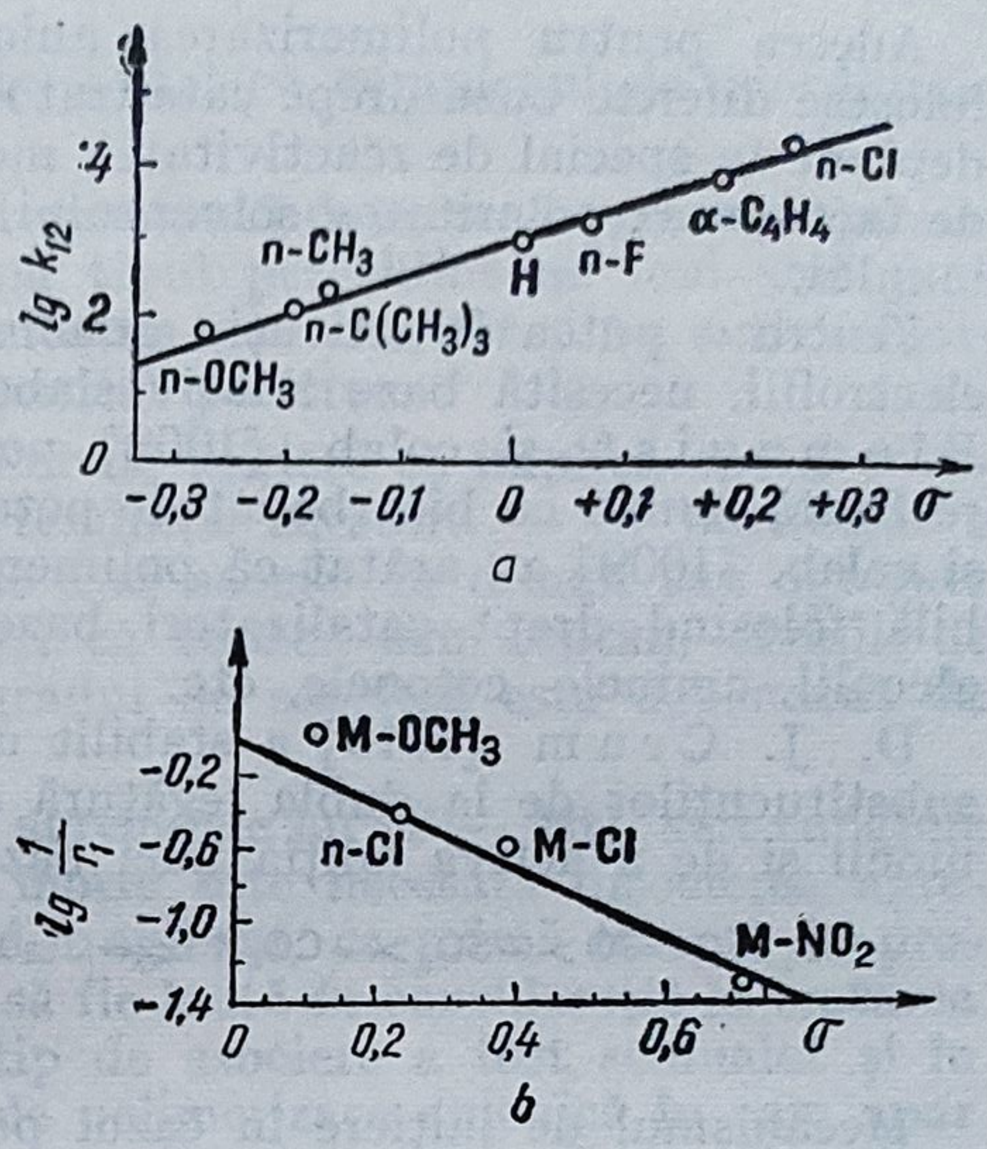


Fig. 151. Diagramele Hammet pentru copolimerizarea anionică (*a*) şi cationică (*b*) a stirenului (M) cu stireni substituiţi [1005].

2.9.1.1. Iniţierea

În cazul olefinelor cele mai frecvente mecanisme de iniţiere a polimerizării anionice sînt următoarele:

1) Atacul direct al unei baze (B) asupra monomerului pentru formarea carbanionului:

$$B: + CH_2{=}CHY \rightarrow BCH_2{-}\ddot{C}\bar{H}Y \qquad [2{-}923]$$

2) Transferul unui electron (*e*) de la o moleculă activă donoare la dubla legătură a olefinei:

$$e + CH_2{=}CHY \rightarrow [CH_2 \cdot\cdot CHY]^{\cdot -} \qquad [2{-}924]$$

Speciile anion-radicalice formate, funcţie de condiţii pot iniţia polimerizarea fie prin mecanism anionic, fie prin cel radicalic:

$$[CH_2 \cdot\cdot CHY]^{\cdot -} + CH_2{=}CHY_1 \rightarrow Y\ddot{C}HCH_2{-}CH_2{-}\ddot{C}\bar{H}Y_1 \qquad (2{-}925]$$

$$[CH_2 \cdot\cdot CHY]^{\cdot -} + CH_2{=}CHY_1 \rightarrow Y\ddot{C}\bar{H}CH_2{-}CH_2{-}\ddot{C}HY_1 \qquad [2{-}926]$$

Adesea pentru polimerizarea anionică a monomerilor nesaturaţi se folosesc diferite baze drept catalizatori. Activitatea unui astfel de compus depinde în special de reactivitatea monomerului şi este corelată cu o serie de factori ca: polaritatea solventului, temperatura reacţiei, natura contra-ionului.

Pentru a putea fi activaţi, monomerii ce posedă substituenţi puternic electrofili, necesită baze relativ slabe. Astfel conform datelor lui A. T. Blomquist şi colab. [1008] polimerizarea 2-nitropropenei poate fi realizată numai cu bicarbonat de potasiu; pe de altă parte H. Gilbert şi colab. [1009] au arătat că polimerizarea cianurii de viniliden este posibilă folosind drept catalizatori baze Lewis aproape neutre ca apa, alcoolii, aminele, cetonele, etc.

D. J. Cram [1010] a stabilit următorul şir privitor la posibilităţile substituenţilor de la dubla legătură a monomerului de a stabiliza carbanionii şi de a activa adiţia unei baze:

$$-NO_2 > -C(=O)- > -SO_2- > -CO_2R \simeq -C\equiv N > -S(=O)- > -C_6H_5 \simeq -CH=CH_2 \gg\gg -CH_3 \qquad [2-927]$$

Mecanismul de iniţiere în cazul polimerizării cu o bază puternică este destul de complex dat fiind faptul că în această fază în funcţie de natura catalizatorului şi de condiţii sînt posibile, două, trei sau mai multe reacţii. Un compus organo-metalic sau sarea unei baze puternice (alcoxid alcalin) pot exista în soluţie în diferite forme ca:

$B - Mt$	(B = radical organic) (compus covalent)
B^-Mt^+	(pereche de ioni)
$B^-[S]Mt^+$	(pereche de ioni separată prin solvent)
$B^- - S + Mt^- - S$	(ioni liberi solvataţi) (S = molecula solventului)

În solvenţii polari, în care se formează ioni liberi solvataţi, mecanismul iniţierii se bazează pe realizarea unui compus ionizat rezultat din adiţia anionului bazei la monomer.

$$B:^- + CH_2=CHY \rightarrow B-CH_2-\ddot{C}HY^- \qquad [2-928]$$

J. P. Kennedy şi A. W. Langer [1011] au demonstrat că în cazul unor catalizatori sub formă de compuşi covalenţi sau perechi de ioni, iniţierea implică un mecanism diferit şi anume: prima reacţie constă în coordinarea monomerului cu cationul (Mt) speciei de catalizator (B—Mt), iar cea de a doua conduce la formarea unui compus de adiţie după rearanjarea complexului de coordinaţie

$$B-Mt + CH_2=CHY \underset{(1)}{\rightleftarrows} B-Mt\ldots \begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CHY\end{matrix} \xrightarrow[(2)]{} B-CH_2-\underset{\displaystyle Y}{\overset{\displaystyle Mt}{\underset{|}{\overset{|}{CH}}}} \qquad [2-929]$$

Pentru ionii metalelor din grupele I—III, coordinarea monomerului implică combinarea electronilor π ai dublei legături cu orbitalii vacanţi

hibrizi p sau sp^3 ai atomului metalic, astfel că complexul de coordinaţie este numit complex π.

Formarea acestor complecşi π este importantă deoarece în general speciile de iniţiator legate covalent sau după tipul perechilor de ioni sînt prea slabe spre a reacţiona direct cu majoritatea monomerilor şi a-i activa coordinativ prin inducerea unei sarcini parţial pozitive.

O complicaţie caracteristică reacţiilor de iniţiere ce implică specii covalente sau perechi de ioni priveşte tendinţa acestora — în particular a celor ce conţin un cation de Li — de a se asocia în dimeri sau agregate mai mari. Astfel, în solvenţi nepolari ca benzen sau heptan, alchilii de litiu sînt foarte puternic asociaţi; gradul de asociere este dependent de natura restului alchilic.

Numai speciile libere B — Mt şi nu agregatele lor $(B — Mt)_n$ sînt capabile să iniţieze polimerizarea. Din acest motiv este necesară disocierea agregatelor sau separarea unei molecule din agregat, ca primă treaptă în procesul de iniţiere, treaptă care trebuie să fie luată în consideraţie la tratarea cinetică completă a iniţierii. Acest tip de asociere a fost semnalat şi în etapa de creştere. În toate reacţiile de polimerizare anionică în care apar asociaţii, vitezele de iniţiere şi creştere pot fi substanţial mărite prin adăugarea solvenţilor baze Lewis (eteri sau amine) capabili să le disocieze [1012—1013]. Pînă în prezent nu s-a precizat în ce măsură adaosuri mici de solvenţi polari disociază agregatele, separă perechile de ioni sau acţionează în ambele sensuri.

2.9.1.1.1. Activitatea catalizatorilor organo-metalici

În această grupă de catalizatori sînt mult studiaţi derivaţii alchilici şi arilici ai metalelor alcaline în special cei solubili în hidrocarburi sau esteri ca butil-litiu, benzil-litiu, fenilizopropil-potasiu, compuşi organo-metalici ai Mg, Cd, Zn, Al, etc.

Gradul de ionizare a legăturii C — Mt în diferiţi compuşi organo-metalici depinde nu numai de natura metalului ci şi de polaritatea mediului. Deci, constantele vitezelor de iniţiere în sistemele anionice ca şi în cele cationice sînt determinate nu numai de natura catalizatorului ci şi de cea a solventului şi a monomerului. Date cantitative asupra iniţierii polimerizării anionice de abia încep să apară în literatura de specialitate. Viteza acestei reacţii poate fi măsurată direct după cinetica dispariţiei catalizatorului sau după viteza de formare a catenelor crescătoare. Prima cale este convenabilă în special pentru iniţierea polimerizării cu compuşi organo-metalici obişnuiţi. În cazul cînd se folosesc produşi a căror descompunere în prezenţa apei conduce la gaze (etil-litiu, butil-litiu, dibutil-magneziu) cantitatea de iniţiator liber se poate determina după randamentul în hidrocarbura formată (BH):

$$MtB + H_2O \rightarrow MtOH + BH \qquad [2—930]$$

Astfel de determinări s-au efectuat într-un număr limitat de cazuri Este interesant de comparat datele obţinute cu dibutil-magneziu la polimerizarea izoprenului şi cloroprenului [1014, 1015]. Schimbarea concentraţiei catalizatorului se apreciază după conţinutul de butan în gazul ce ia naştere la descompunerea cu apă a unor probe din amestecul de reacţie. Viteza globală de polimerizare în ambele cazuri nu este mare şi procesul necesită un timp de ordinul orelor (pentru cloropren la 40°, iar pentru izopren la 90°C). De remarcat cazul cloroprenului cînd consumul total de compus organo-magnezian, se produce după cîteva minute de la începutul reacţiei. Dimpotrivă, la polimerizarea izoprenului în condiţiile unor concentraţii comparabile, acesta se consumă foarte încet şi dispare complet după circa 20 ore, timp în care se realizează o conversie a monomerului de 20%. Controlul consumului de catalizator e posibil spectroscopic în cazul utilizării fluorenil-litiului. De exemplu în sistemul metacrilat de metil+fluorenil-litiu+tetrahidrofuran la —60°C, catalizatorul se consumă total în cîteva secunde [1016].

În unele reacţii de polimerizare anionică, faza de iniţiere este instantanee, faţă cu cea de creştere, din cauza unei reactivităţi mult mai mari a catalizatorului în comparaţie cu grupa terminală a macroanionului. Pentru cazul sus-menţionat D. L. Glusker şi colab. [1017] au constatat că aproximativ 98% din cantitatea de catalizator (9-fluorenil-litiu) intră în reacţie după primele 5 secunde, în timp ce creşterea — în aceleaşi condiţii — decurge într-o oră cu o conversie de 70%.

Studii aprofundate privind corelaţia dintre structura unui compus organolitic şi viteza sa de adiţie la un monomer standard (stiren) au fost recent publicate de către R. Waack şi M. A. Doran [1018]. Reacţiile s-au condus în tetrahidrofuran, adică într-un solvent ce disociază parţial agregatele de tip $(B — Mt)_n$. Interpretarea datelor este complicată în special datorită dificultăţii de a stabili în ce măsură schimbările de structură a catalizatorului afectează echilibrul de disociere în fragmente reactive şi cît de departe se reflectă aceste schimbări în reactivitatea ultimelor. În urma studierii influenţei unor astfel de efecte autorii mai sus citaţi au stabilit următoarea serie crescătoare a reactivităţii: trifenilmetil < vinil < metil < fenil < *p*-tolil ~ alil < benzil < crotil < α-metil ~ *n*-butil ~ etil.

Viteza de iniţiere poate fi convenabil investigată spectrofotometric. Astfel, de exemplu derivaţii alchil-litici nu absorb lumina la lungimea de undă de 334 mμ unde polistirenul „viu" are o puternică absorbţie. De aceea viteza de iniţiere, poate fi determinată din viteza de creştere a densităţii optice la această lungime de undă; această cale a fost folosită de către D. J. Worsfold şi S. Bywater [1019].

În unele reacţii de polimerizare, faza de iniţiere este comparabilă în ceea ce priveşte viteza cu cea de creştere sau este chiar mai lentă decît aceasta. În ultimul caz, reactivităţile relative a o serie de iniţiatori anionici pot fi determinate prin măsurarea maselor moleculare ale polimerilor formaţi cu fiecare tip de catalizator într-un anumit set de condiţii şi la un raport specific monomer-catalizator. Dacă lipseşte reacţia de întrerupere

pentru toţi catalizatorii într-o serie dată, $\overline{GP}n$ ar fi egal cu raportul dintre viteza de creştere care e considerată, probabil incorect, independentă de structura iniţiatorului şi viteza de iniţiere:

$$\overline{GP}n = \frac{k_2}{k_1} \qquad \text{în care:} \qquad [2-931]$$

$\overline{GP}n$ este gradul de polimerizare medie numerică;
k_2 — constanta vitezei reacţiei de creştere a lanţului;
k_1 — constanta vitezei reacţiei de iniţiere.

Cu cît catalizatorul este mai reactiv, cu atît se vor iniţia mai multe lanţuri şi cu atît mai mic va fi $\overline{GP}n$ la o conversie oarecare pentru un raport dat monomer-catalizator şi o viteză constantă de polimerizare.

R. Waack şi M. Doran [1020] au stabilit următoarea ordine a reactivităţilor unor compuşi litici la polimerizarea stirenului în tetrahidrofuran:

$$n-C_4H_9-Li \gg C_6H_5-CH_2-Li \simeq CH_3-CH=CH-Li > CH_2=CH-Li \simeq C_6H_5-Li \qquad [2-932]$$

Această ordine nu coincide cu seria bazicităţilor stabilită de către D. J. Cram [1010]:

$$n-C_4H_9-Li > CH_2=CH-Li > C_6H_5-Li > CH_3-CH=CH-Li > C_6H_5-CH_2-Li \qquad [2-933]$$

Caracteristicele fizice ale *n*-butil-Li indică faptul că acest catalizator posedă o legătură covalentă C—Li în timp ce spectrele în domeniul ultraviolet ale benzil-litiului şi fenil-litiului atestă că legătura C—Li în aceşti compuşi este aproape sigur de natură ionică. De aceea stabilirea importanţei relative a disocierii agregatelor, ionizării şi adiţiei la monomer în etapa de iniţiere rămîne încă o problemă de viitor a polimerizării anionice.

Pentru cazul polimerizării stirenului cu compuşi organo-sodici A. A. Morton şi E. Grovenstein [1021] au stabilit următoarea ordine a reactivităţilor relative:

$$C_5H_{11}-Na > C_6H_5-CH_2-Na > CH_2=CH-CH_2-Na > CH_2=HC-Na > C_6H_5-Na \qquad [2-934]$$

Într-o altă serie de reacţii de polimerizare induse cu catalizatori organometalici, serie ce include şi clorura de vinil s-a observat practic aceiaşi ordine pentru radicalul organic [1022].

Faptul că ordinea reactivităţilor rămîne aceiaşi pentru diferite specii carbanionice (independent de natura cationului) indică că reactivitatea carbanionului însăşi este deosebit de importantă, chiar dacă ordinea reactivităţilor nu este paralelă cu cea a bazicităţii; nu trebuie, însă înţeles că viteza de iniţiere n-ar suferi o influenţă importantă din partea cationului.

R. C. Fettes şi colab. [1023] au stabilit în cazul amidurilor alcaline şi alcalino-teroase următoarea ordine a efectului cationului asupra reacti-

vităţii catalizatorului pentru polimerizarea metacrilatului de metil în amoniac lichid:

$$KNH_2 > NaNH_2 \gg LiNH_2 > Ca(NH_2)_2 > Sr(NH_2)_2 > Ba(NH_2)_2 \qquad [2-935]$$

După cum de altfel se remarcă în literatură [1024], amidura de potasiu este cea mai reactivă, fiind cea mai puternic ionizată din serie.

2.9.1.1.2. Catalizatori organo-metalici. Clasificare

Catalizatorii organo-metalici sînt clasificaţi în şase grupe conform cu modul lor de acţiune şi electronegativitatea componentului metalic corespunzător [1025]. Natura catalitică a diferiţilor compuşi organo-metalici este prezentată în tabela 154.

Tabela 154

Clasificarea compuşilor organo-metalici; Catalizatori de polimerizare [1025]

a. $Mt-R + CH_2=CHY \rightarrow R-CH_2-\overset{-}{C}H\ Y\overset{+}{M}t$

b. $Mt-R + TiX_n \rightarrow (MtRTiX_n) \rightarrow$ ionic (b_1); radicalic (b_2)

c. $Mt-R + O_2$ donor $\rightarrow Mt-O-O-R \rightarrow Mt-O\cdot + R-O\cdot$

$R-O\cdot + CH_2=CHY \rightarrow R-O-CH_2-CHY\cdot$

d. $Mt-R \rightarrow \dot{M}t + R\cdot$

$R\cdot + CH_2=CHY \rightarrow R-CH_2-CHY\cdot$

e. $Mt-R + CH_2=CHY \rightarrow \overset{+}{M}tR-CH_2-\overline{C}HY$

Tipul de catalizator ce corespunde fiecăreia din reacţiile *a* — *e* poate fi clasificat funcţie de electronegativitatea metalului astfel:

Tipul I: Cu electronegativităţi mai mici decît 1: K, Na, Ba, Ca, Sr; caracterul ionic al legăturii Mt—C este atît de accentuat încît reacţiile de tip *a* decurg uşor, însă formarea peroxidului ca în *c* se realizează dificil. Este de asemenea posibilă reacţia Ziegler (b_1) fără a obţine o bună stereospecificitate, deoarece aceste metale nu formează centri cu patru legături şi razele lor ionice sînt prea mari.

Tipul II: Cu electronegativităţi cuprinse între 1,0 şi 1,25: Li şi Mg; natura covalentă a legăturii creşte la consumarea caracterului său ionic, reacţia *a* rămînînd încă posibilă. Compuşii alchil-litici pot reacţiona cu unele halogenuri metalice (tip b_1) spre a forma un bun catalizator setereospecific şi reacţia *c* este de asemenea posibilă.

Tipul III: Cu electronegativităţi între 1,4 şi 1,5: Be, Al, Zn, Cd; datorită unei covalenţe accentuate reacţia *a* nu se poate produce, dar alchilii de Be şi Al pot participa în reacţiile de tipul *b* pentru a da o

bună activitate stereospecifică. Aceste metale au o rază ionică mică, tendinţe accentuate de coordinare şi realizează reacţiile *c*.

Tipul IV : Cu electronegativităţi cuprinse între 1,8—2,0 ; B ; proprietăţile borului sînt neobişnuite datorită electronegativităţii sale accentuate şi razei atomice mici. Sînt posibile reacţiile b_2 şi *c*.

Tipul V : Cu electronegativităţi 1,8—1,9 ; Legăturile Mt—C ale acestor compuşi se caracterizează prin energii scăzute de disociere. Reacţiile *d* au loc uşor pe cale termică sau fotochimică. Pot avea loc de asemenea descompuneri de tip radicalic (b_2) în prezenţa unor halogenuri metalice.

Tipul VI : Cu electronegativitatea 2,1 : P ; polimerizările vinilice iniţiate cu compuşii organo-fosforici ca trialchil fosfina prin natura lor sînt anionice datorită transferului perechei electronice izolate a atomului de fosfor la dubla legătură a monomerului vinilic (*e*).

Tabela 155

Clasificarea catalizatorilor organometalici după electronegativitatea componentului metalic [1025]

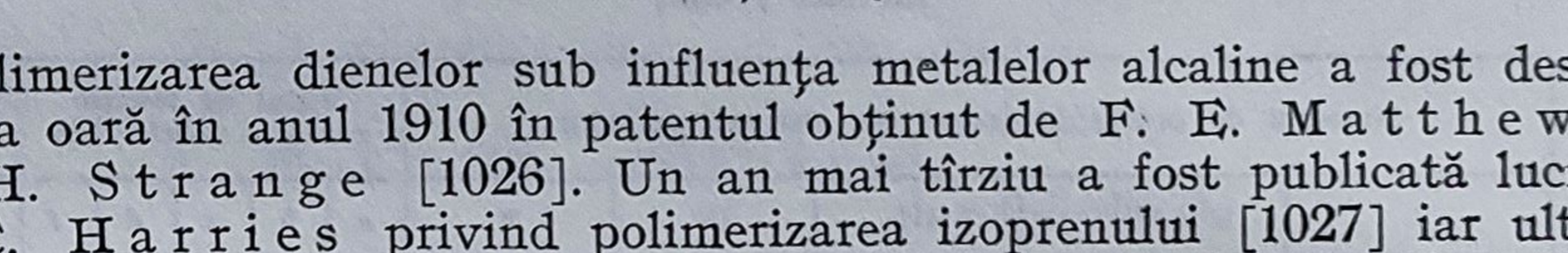
Electronegativitatea. (Pauling)	Numărul de ordine al grupei din sistemul periodic					Tipul de reacţie conform tabelei 154					Tipul de catalizator
	I	II	III	IV	V	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*	
0,8 — 1,0	K(0,8) Na(0,9)	Ba(0,9) Ca(1,0)				●	●				I
1,2	Li (1,0)	Mg(1,25)				●	●	○			II
1,4		Zn(1,5) Cd(1,4)	Al(1,5)				● ○	○			III
1,6			B(1,9)					○			IV
1,8	Hg(1,9)			Pb(1,8)	Sb(1,9) Bi(1,8)		○		○		V
2,0					P(2,1)					●	VI

● — polimerizare ionică ○ — polimerizare radicalică

Această clasificare este rezumativ prezentată în tabela 155.

Este de reţinut faptul că produşii organo-metalici cu electronegativităţi între 1,4—1,6 ca cei de Cd şi Al pot participa la reacţii de tip radicalic (b_1) sau anionic (b_2) precum s-a indicat mai sus. Halogenurile metalelor

cu electronegativităţi în domeniul 1,5—2,0 formează centri activi cu patru legături, ce se descompun cu uşurinţă:



[2—936]

În general compuşii organo-metalici sînt cei mai activi catalizatori anionici însă eficienţa lor variază mult de la unul la altul. Cei mai reactivi s-au dovedit compuşii organo-alcalini. Catalizatorii Grignard activi în cazul polimerizării acrilonitrilului, metacrilonitrilului, clorurii de vinil, esterilor acrilici şi metacrilici sînt mai puţin eficienţi pentru stiren sau 1,3-butadienă.

2.9.1.1.3. Iniţierea prin transfer de electron către monomer

Polimerizarea dienelor sub influenţa metalelor alcaline a fost descrisă prima oară în anul 1910 în patentul obţinut de F. E. Matthews şi E. H. Strange [1026]. Un an mai tîrziu a fost publicată lucrarea lui C. Harries privind polimerizarea izoprenului [1027] iar ulterior W. Schlenk şi colab. [990] comunică polimerizarea stirenului cu sodiu metalic. Un număr mai mare de lucrări despre mecanismul polimerizării monomerilor vinilici şi dienici sub influenţa metalelor alcaline apare în special după anul 1920, drept rezultat al cercetărilor întreprinse de K. Ziegler în Germania şi Lebedev în U.R.S.S.

E cunoscut faptul că metalele alcaline pot participa la reacţii de transfer de electron cu compuşi organici ce aparţin unor clase diferite ca:

— substanţe cu legătură dublă C=C conjugată cu alte legături duble sau nuclee aromatice precum butadienă, izopren, stiren, metilstiren, stilben, 1,1-difeniletilenă, tetrafeniletenă, etc.;

— hidrocarburi aromatice cu nuclee izolate şi condensate: benzen, bifenil, terfenil respectiv: naftalină, antracen, fenantren, naftacen, pentacen;

— cetone neenolizabile ca: benzofenona;

— baze Schiff.

Reacţia sodiului cu 1,3-butadiena socotită anterior radicalică s-a dovedit că decurge de fapt prin mecanism ion-radicalic [1028]:

$$\dot{N}a + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow \dot{C}H_2{-}CH{=}CH{-}\ddot{C}H_2^{-}Na^{+} \qquad [2-937]$$

De altfel s-a considerat incorect că un astfel de intermediar ar iniţia polimerizarea butadienei printr-un mecanism radicalic. J. F. Mulvaney şi colab. [1029] au arătat fără echivoc faptul că polimerizarea buta-

dienei decurge în majoritatea cazurilor anionic. Dovezile privesc datele de microstructură a polimerului dienic, rezultatele studiilor de copolimerizare şi efectul însemnat al solvenţilor asupra vitezei de polimerizare şi compoziţiei copolimerului.

Mai recent s-a stabilit [989] că metalele alcaline (Mt) pot iniţia reacţiile de polimerizare anionică prin cel puţin trei mecanisme diferite de transfer de electroni şi anume:

1) $$Mt^{\cdot} + CH_2{=}CHY \rightarrow [CH_2{\cdot\cdot\cdot}CHY]^{-}Mt^{+} \qquad [2-938]$$

Este vorba aici de transferul direct al unui electron la monomer în vederea formării centrilor de iniţiere:

2) $$Mt^{\cdot} + A: \rightleftarrows A:^{-}Mt^{+}$$

$$A:^{-}Mt^{+} + CH_2{=}CHY \rightarrow [CH_2{\cdot\cdot\cdot}CHY]^{-}Mt^{+} + A: \qquad [2-939]$$

Se produce mai întîi transferul unui electron către un intermediar (A:) spre a se forma un complex ion-radicalic solubil şi stabil; acesta la rîndul său cedează electronul monomerului.

Pregătirea separată a complexului permite un control mai eficient a iniţierii:

3) $$Mt^{\cdot} + A: \rightleftarrows A:^{-}Mt^{+}$$

$$2A:^{-}Mt^{+} \rightarrow Mt^{+}:A{=}{=}A^{-}:Mt^{+} \qquad [2-940]$$

$$Mt^{+}:A{=}{=}A^{-}Mt^{+} + CH_2{=}CHY \rightarrow Mt^{+}:A^{-}-A^{-}CH_2-\underset{\displaystyle Y}{\underset{|}{\ddot{C}H}}{}^{-}Mt^{+}$$

În acest caz are loc transferul de electron la un compus A: pentru a forma un ion-radical ce se poate combina cu el însuşi dînd specii dianionice ce servesc drept catalizatori care se includ în polimer sub forma grupelor finale.

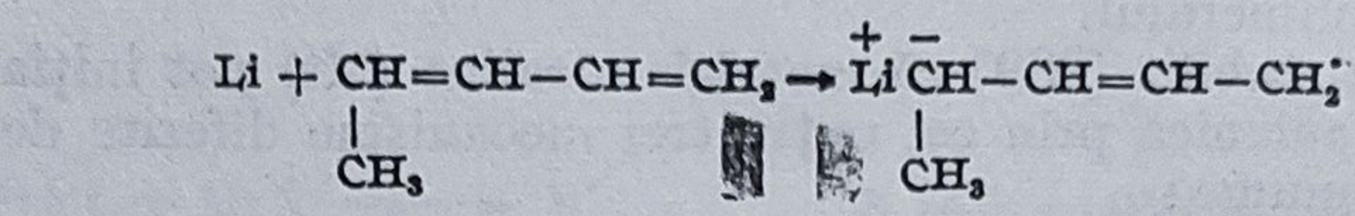
Radical-anionii formaţi conform mecanismelor de mai sus, în urma unei reacţii radicalice cu viteză foarte mare se transformă în dianioni.

$$2[CH_2{\cdot\cdot\cdot}CHY]^{-}Mt^{+} \rightarrow Mt^{+}{}^{-}\underset{\displaystyle Y}{\underset{|}{\ddot{C}H}}-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle Y}{\underset{|}{\ddot{C}H}}{}^{-}Mt^{+} \qquad [2-941]$$

Izolarea compuşilor organo-sodici obţinuţi în cazul iniţierii polimerizării butadienei nu este posibilă din cauza reactivităţii lor foarte accentuate şi consumării în reacţiile de creştere a catenei [1031]. Un astfel de mecanism a fost confirmat de către H. Abkin [1031].

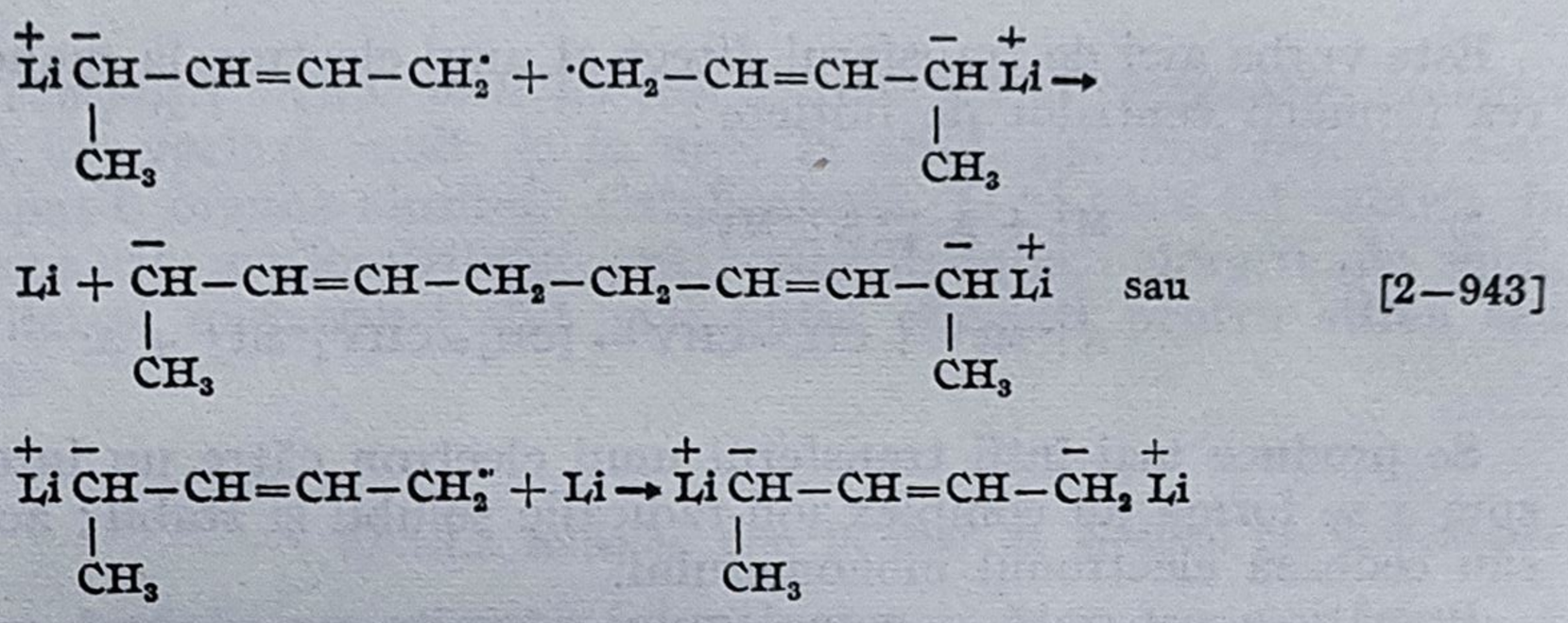
F. Schue [1032] a demonstrat că 1,3-pentadiena nu face excepţie de la mecanismul general al polimerizării dienelor cu metalele alcaline. El a studiat polimerizarea 1,3-pentadienei în mediu nepolar (*n*-pentan)

cu catalizator Li metalic şi a propus un mecanism conform căruia într-o primă reacţie are loc transferul unui electron de la atomul de litiu la monomer:



[2–942]

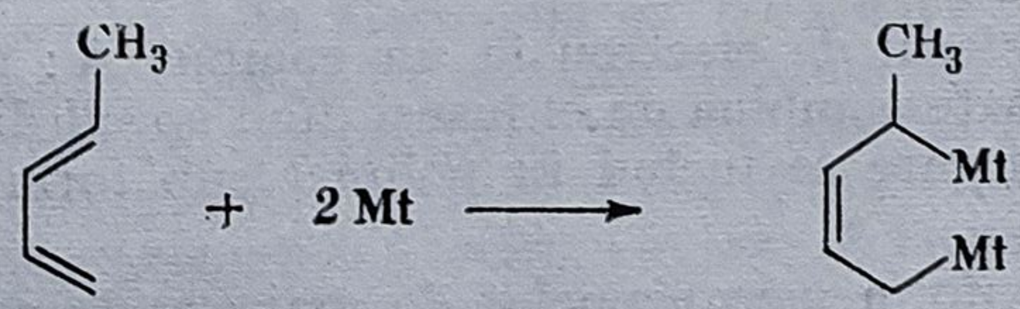
Radical-ionul format, reacţionează astfel:

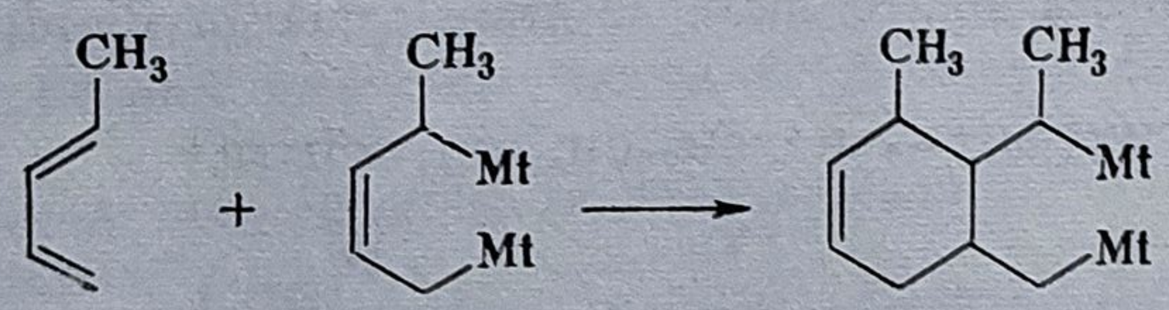


[2–943]

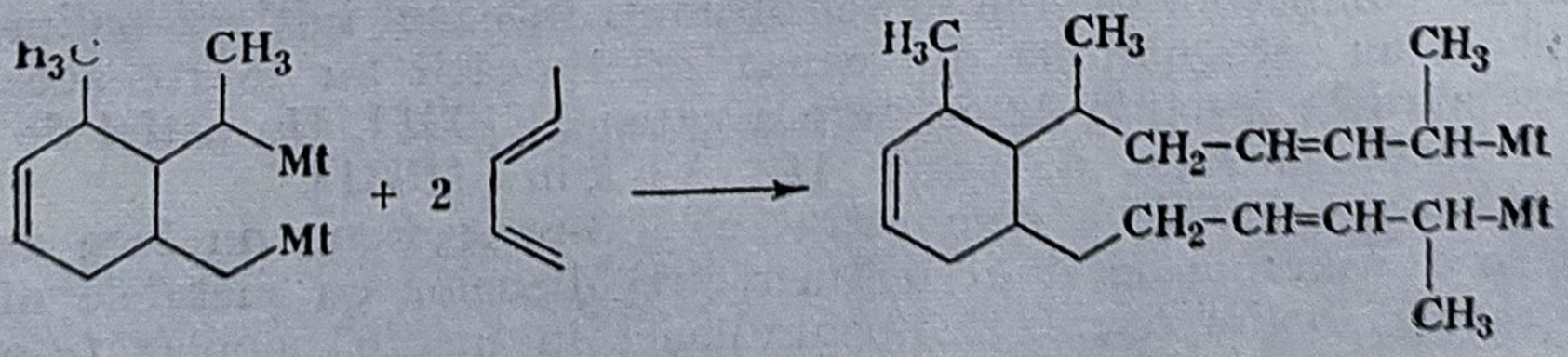
Pentru a demonstra existenţa acestor specii active F. Schue [1032] a sintetizat o polipentadienă cu Li metalic pe care, după îndepărtarea Li a folosit-o spre a iniţia formarea unor bloc-copolimeri.

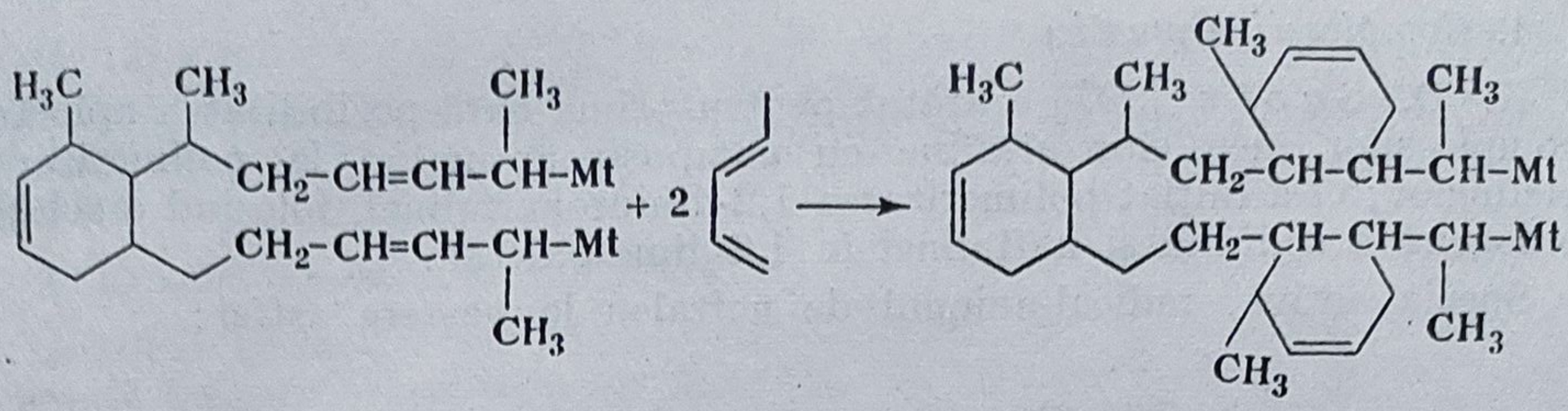
G. Friedmann [1033] punînd în evidenţă existenţa în polipentadienele sintetizate cu Li a unor compuşi ciclici, propune un mecanism bazat pe o reacţie de tip Diels-Alder:





[2–944]





[2–945]

Acest mecanism decurge concomitent cu adiţia clasică 1,4 — conducînd la polimeri posedînd ambele tipuri de structuri.

G. Friedmann [1034, 1035] realizează polimerizarea 1,3-pentadienei cu metale alcaline în mediu de hexametilfosfortriamidă; solventul dizolvă aceste metale, formînd specii radical-ionice ce iniţiază polimerizarea. El constată că natura metalului alcalin determină în mai mică măsură mecanismul, dar domină cinetica procesului; faptul se explică prin aceea că metalele alcaline dau în hexametilfosfortriamidă soluţii din ce în ce mai puţin stabile de la Li către Cs.

Deoarece metalele alcaline sînt catalizatori efectivi pentru polimerizarea anionică caracterul eterogen pe care-l imprimă proceselor le fac foarte ineficiente în comparaţie cu complecşii solubili formaţi în eteri, între metalele alcaline şi hidrocarburi aromatice.

2.9.1.1.4. Iniţierea cu complecşi stabili ai metalelor alcaline

Iniţierea prin transfer de electron la monomer, are loc de asemenea în sistemele bazate pe participarea metalelor alcaline şi a hidrocarburilor aromatice policiclice, devenite nu de mult timp obiect al unor intense cercetări. Este cunoscut faptul, că soluţia de naftalen în tetrahidrofuran este capabilă să dizolve metalele alcaline. Astfel de soluţii sînt colorate în verde închis şi provoacă o polimerizare rapidă a diferiţilor monomeri la temperaturi mult sub 0 °C. În cazul polimerizării stirenului culoarea verde închisă trece instantaneu în oranj-roşietic caracteristică pentru carbanionul stirenic.

M. Szwarc [1036, 1037] a dovedit că în acest caz se produce transferul electronului de la metal la naftalen, după care radical-ionul format reacţionează cu monomerul.

Pot fi luate în consideraţie două tipuri de complecşi stabili ai metalelor alcaline capabili să iniţieze polimerizarea anionică. Aceştia pot fi obţinuţi:

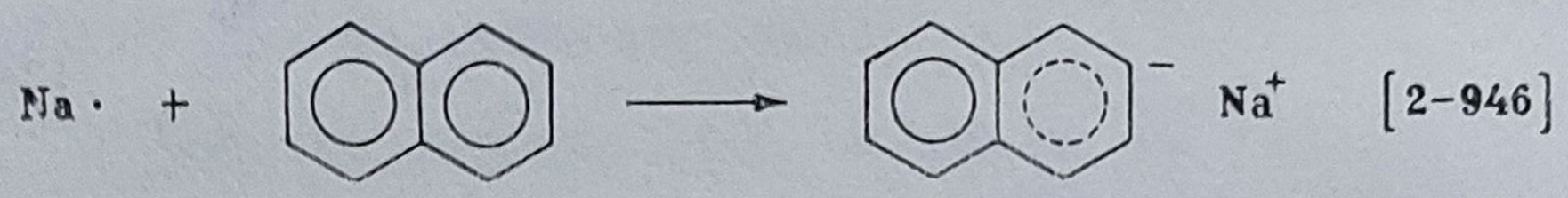
1. din reacţia metalelor alcaline cu compuşi aromatici în mediul unor eteri, sau

2. din soluţia metalului alcalin în amoniac lichid.

1. *Complecşii aromatici*

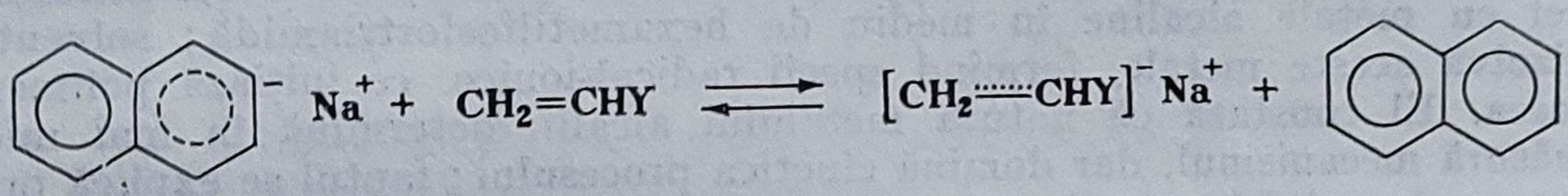
N. D. Scott [997] a arătat pentru prima oară posibilitatea aplicării complecşilor metalelor alcaline cu compuşii aromatici la polimerizarea olefinelor ; el a iniţiat polimerizarea 1,2-dihidronaftalinei, folosind o soluţie omogenă a sodiului şi naftalinei în 1,2-dimetoxietan.

Specia activă, radical-anionul de naftalen ia naştere astfel :



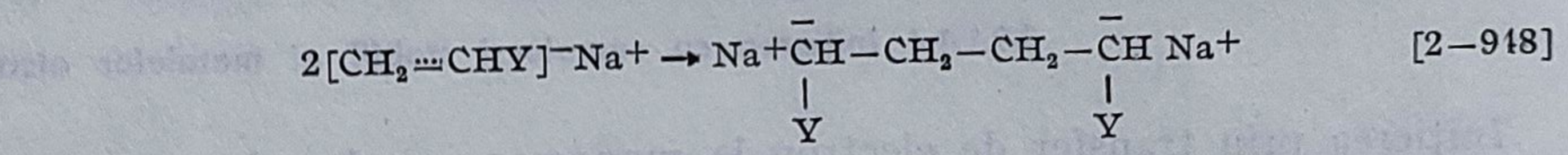
[2–946]

Urmează un nou transfer de electron, de la specia activă către monomer :



[2–947]

Probabil că viaţa radical-anionului provenit din monomer este foarte scurtă, urmare a concentraţiei mari în astfel de specii ; în consecinţă se produce dimerizarea radical-anionilor şi se formează specii de iniţiere dianionice :



[2–948]

Utilizarea speciilor naftalen-sodiu a fost iniţiată în ultimii ani de către M. Szwarc [998].

Cercetările RES au arătat că ion-radicalii de naftalen furnizează spectre clare caracterizate printr-o structură complexă ultrafină.

Dispariţia instantanee a culorii verzi inerente anion-radicalului naftalenic indică o viteză mare de iniţiere în polimerizarea stirenului.

Sisteme analoage de iniţiere se pot obţine prin înlocuirea naftalenului cu antracen, difenil, etc. şi a tetrahidrofuranului cu dioxan, tetrahidropiran şi alţi solvenţi. Condiţiile specifice în care se produc aceste reacţii — de obicei la circa —80 °C — conduc către o rapidă dezactivare a centrilor radicalici ce se formează în stadiile iniţiale ale procesului.

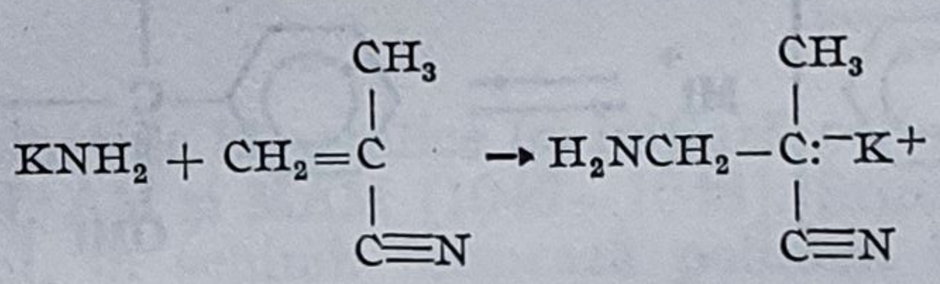
Dat fiind faptul că iniţierea este instantanee, afinitatea monomerului faţă de electroni trebuie să fie mai mare decît cea a compusului aromatic din complexul metalului alcalin. M. Szwarc şi colab. [1038] au stabilit că ordinea afinităţilor faţă de electron pentru o serie de compuşi aromatici complexabili este : difenil < naftalen < fenantren < antracen.

H. Kawazura [1039] a arătat că cei mai mici membri ai seriei sînt şi iniţiatorii cei mai eficienţi, în timp ce F. Wenger [1040] arată că bifenil-sodiul este un iniţiator mult mai eficient pentru polimeri monodisperşi decît naftalen-sodiul.

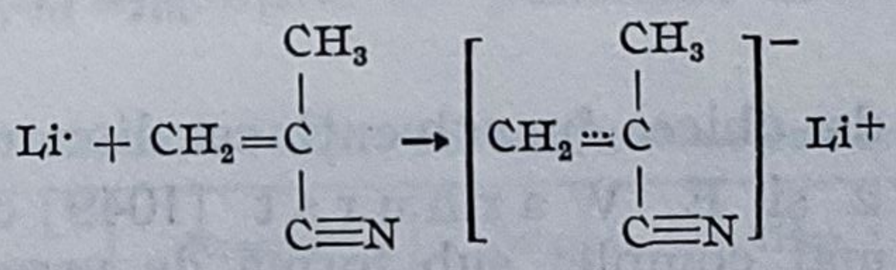
2. *Complecşii cu amoniac lichid*

Soluţiile metalelor alcaline în amoniac lichid sînt de un albastru închis; această culoare se atribuie de către R. C. Douthit şi J. L. Dye [1041] prezenţei electronilor delocalizaţi în cavităţile sferice creiate de polarizarea solventului. Astfel de soluţii sînt capabile să iniţieze polimerizarea unor monomeri vinilici ca acrilonitrilul, metacrilonitrilul, stirenul, metacrilatul de metil, etc.

C. G. Overberger şi colaboratorii săi [1042, 1043] au stabilit că mecanismul de iniţiere în amoniac lichid e dependent de tipul de metal alcalin. Astfel pentru metacrilonitril iniţierea cu potasiu în amoniac lichid s-ar datora speciilor active de anion-amidură în timp ce în cazul litiului aceste specii ar fi constituite din anion-radicalii monomerului formaţi prin transferul de electron de la metal:



[2—949]



Ideia că anionul de amidură poate constitui specia de iniţiere a fost emisă prima dată în cazul polimerizării stirenului cu potasiu în amoniac lichid; cu această ocazie s-a observat că viteza de polimerizare este aproximativ aceiaşi cu cea de la utilizarea KNH_2 prealabil pregătită.

Evidenţa pentru formarea — in situ — a KNH_2 provine de asemenea de la o analiză a produselor secundare obţinute într-un sistem asemănător constituit din stiren-sodiu şi amoniac lichid.

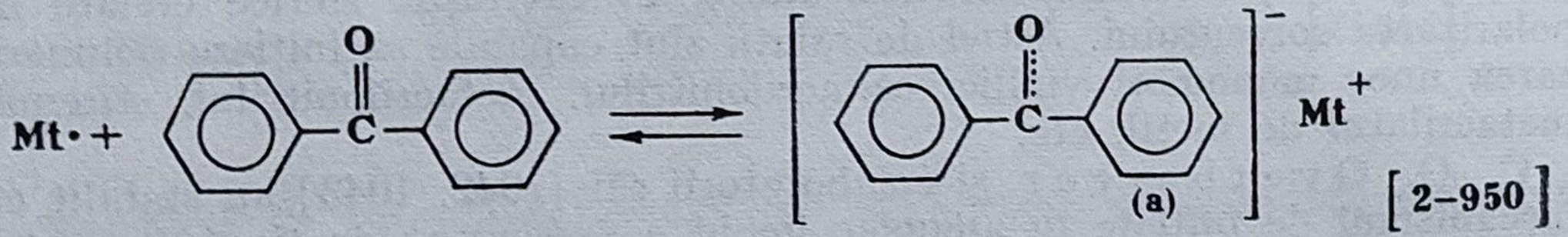
C. G. Overberger şi A. M. Schiller [1044] socotesc că reacţiile de polimerizare iniţiate de metalele alcaline în mediul eterilor au la bază de asemenea un mecanism de iniţiere anion-radicalic.

2.9.1.1.5. Iniţierea cu complecşi cetilici ai metalelor alcaline

În ultimii ani s-a studiat de către S. Smith [1045], J. Furukawa şi colab. [1046, 1047] şi A. Zilkha şi colab. [1049] iniţierea polimerizării unor monomeri vinilici cu compuşi cetilici ai metalelor alcaline.

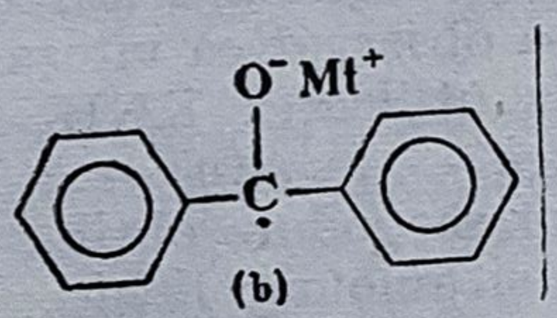
Cetilii sînt radicali-anioni ce se formează prin transferul unor electroni de la metalul alcalin la grupa carbonil neenolizabilă a unei cetone aromatice. Ei se obţin mai uşor în eteri [1049] şi mai greu în hidrocarburi aromatice sau alifatice [1045].

Metalcetilii solubili în eterii în care au fost sintetizaţi sînt intens coloraţi în albastru şi au proprietăţi paramagnetice. Ei se găsesc în echilibru dependent de solvent [1049] cu produsul de dimerizare (dianionii de pinacolat)



[2–950]

Reacţia decurge de obicei în solvenţi ca dioxan sau tetrahidrofuran. D. J. Morantz şi E. Warhurst [1049] consideră că în dioxan, cetilul este transformat complet sub formă de pereche ionică (*a*). Uneori metal-cetilul este reprezentat şi prin formula:



După opinia lui J. Furukawa [1047] reprezentarea metalcetilului după forma (*a*) este mai corectă deoarece:

— electronul neîmperecheat al cetilului nu este localizat la carbonul carbonilic ci se repartizează pe întreg sistemul conjugat;

— sarcina negativă a cetilului e de asemenea nelocalizată la atomul de oxigen în opoziţie cu ionul alcoolat RO^-Mt^+.

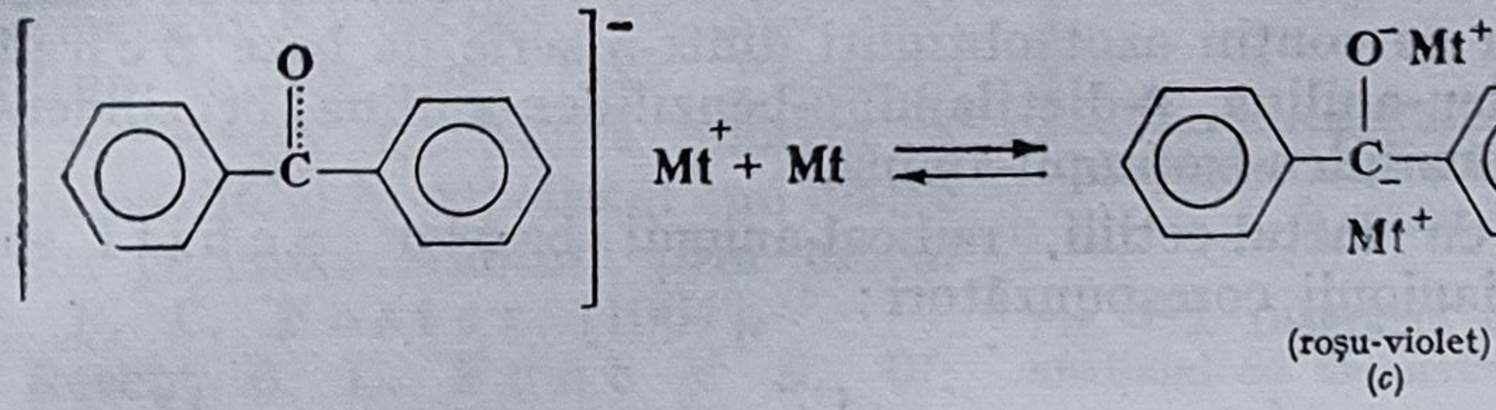
Această structură poate explica reactivitatea mijlocie a radical-anionului cetilic, după cum rezultă din tabela 156.

Tabela 156

Activitatea catalizatorilor organo-metalici în cazul polimerizării unor monomeri vinilici [1047]

Catalizator \ Monomer (valoarea e)	Acrilonitril 1,2	Metacrilat de metil 0,4	Stiren −0,8
R^-M^+	+	+	+
$[Ar_2CO]^-M^+$	+	+	−
RO^-M^+	+	−	−

S. Smith [1045] a demonstrat că la un exces de metal alcalin, metalcetilul participînd la un nou transfer de electroni formează un dianion:



[2-951]

(roşu-violet)
(*c*)

Cetilii (*a*) şi combinaţiile bimetalice (*c*) iniţiază polimerizarea unor monomeri vinilici ca: AN, AM şi MAM [1045—1048]. Stirenul nu polimerizează în prezenţa cetilului, în schimb formează polimeri în cazul catalizei cu compuşii bimetalici, cînd se obţine un polistiren crescător „viu" [1048].

Tabela 157

Polimerizara unor monomeri vinilici la temperatura camerei [1045—1048]

Catalizator	(% moli)	Monomer, (ml)	Solvent, (ml)	Timp, ore	Conversie, %	Gr.P.
(*a*)						
K-Cetilbenzofenonă (albastru)	(3)	AN (10)	Dioxan (5)	20	31,5	—
K-Cetilbenzofenonă	(6)	MAM (2)	Eter (5)	20	59,2	120
K-Cetilbenzofenonă	(6)	MAM (2)	Hexan (5)	20	99,8	220
K-Cetilbenzofenonă	(6)	S (10)	Eter (5)	20	0	—
K-Cetilbenzofenonă	(6)	S (10)	Hexan (5)	20	0	—
(*c*)						
di-K-benzofenonă (violet-roşcat)	(2)	AN (5)	Dioxan (1)	—	exploziv	—
idem		MAM (5)	Dioxan (1)	7	78,3	170
idem		S* (5)	Dioxan (1)	7	100	2 500
idem		AV (5)	Dioxan (1)	7	0	—

AV = acetat de vinil

* Culoarea se schimbă brusc la albastru; polimerizarea decurge rapid

Din datele tabelei 157 rezultă comportarea total diferită a derivaţilor (*a*) şi (*c*) în polimerizarea stirenului.

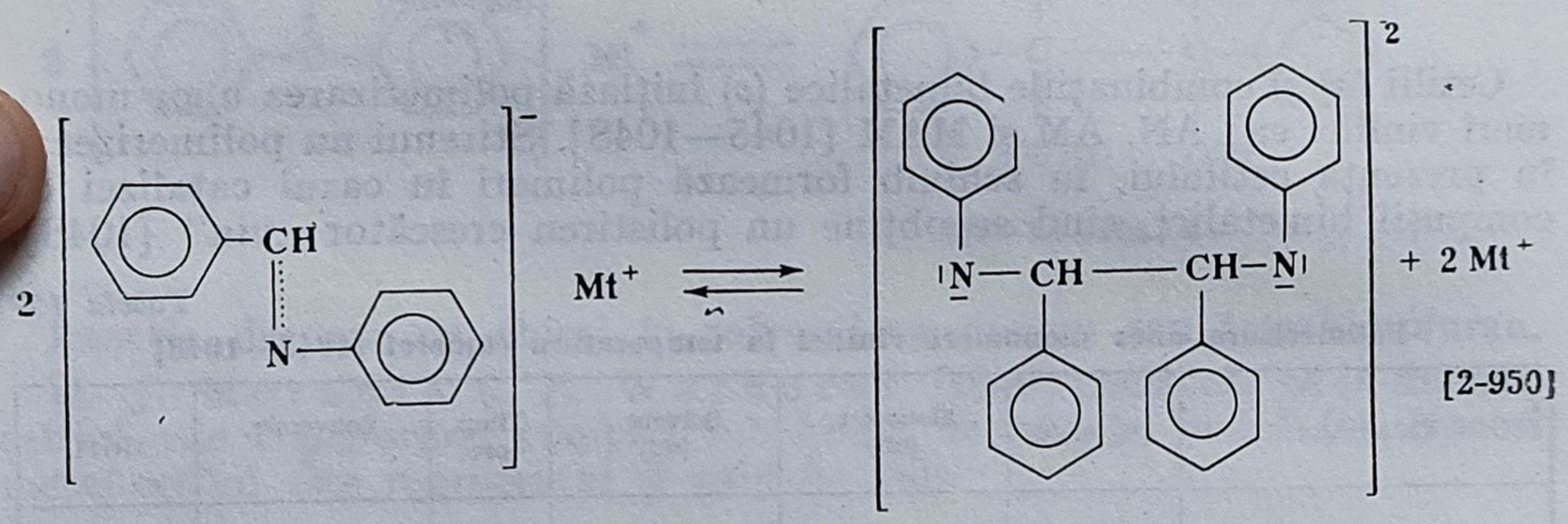
Mecanisme de iniţiere asemănătoare cu cele ale metal-cetililor se întîlnesc în cazul bazelor S c h i f f.

Reacţia bazelor S c h i f f cu metalele alcaline conduce la radical-anioni ce conţin azot, foarte reactivi, intens coloraţi [1050] şi solubili în eteri. Culoarea radical-anionului depinde de natura bazei S c h i f f cu care se prepară catalizatorul.

Bazele S c h i f f care dau reacţia de transfer de electroni cu metalele alcaline, pot fi obţinute din amine aromatice sau alifatice cu aldehide şi cetone.

H. R i n g s d o r f [1050] a cercetat activitatea în polimerizarea vinilică a radical-anionilor ce conţin azot obţinuţi dintr-o serie de baze S c h i f f precum: benziliden-anilina, *p*-dietilamino-benziliden-anilina, benziliden-*p* metoxi-anilina, benziliden-izopropil-amina.

Prin analogie cu metal-cetilii, radical-anionii bazelor S c h i f f sînt în echilibru cu dianionii corespunzători:



[2-950]

Mt = Li . Na . K.

2.9.1.1.6. **Electroiniţierea**

Primele cercetări prin care s-a pus în evidenţă un mecanism ionic în procesul de electropolimerizare a unor monomeri vinilici au fost efectuate de J. Y. Y a n g şi colab. [1051]. Autorii consideră că polimerizarea stirenului prin electroliza unei soluţii în piridină anhidră şi iodură de sodiu ca electrolit a fost iniţiată prin electronii furnizaţi de catod şi nu de sodiul metalic depus pe electrod sub formă de placă. În lumina noilor concepţii, acest proces de sinteză a polimerului se explică prin mecanism anionic [1052]. Într-un studiu polarografic de reducere a acrilonitrilului în soluţie de DMF, M. M u r p h y şi colab. [1053] ajung la concluzii similare.

J. W. B r e i t e n b a c h şi colab. [1054—1056] au studiat în ultimii ani polimerizarea unor monomeri vinilici în prezenţa sărurilor de tetraalchilamoniu şi au constatat că procesul are loc la catod. În ceea ce pri-

veşte mecanismul de reacţie, deşi la prima vedere pare a fi de tip radicalic, aşa cum au presupus iniţial autorii [1054], cercetările ulterioare au condus la concluzia că este vorba de un mecanism ionic [1055—1063]. Pentru elucidarea acestuia J. W. Breitenbach şi colab. [1055, 1056] au studiat copolimerizarea acrilonitrilului cu metacrilatul de metil iniţiată prin electroliza $[(C_2H_5)_4N]^+(BF_4)^-$. Studiul copolimerului a stabilit că polimerizarea a decurs printr-un mecanism anionic (fig. 152). Punctele ce reprezintă fracţiunea molară a acrilonitrilului în copolimer cad foarte strîns pe curba stabilită prin calcul de F. C. Foster [1064].

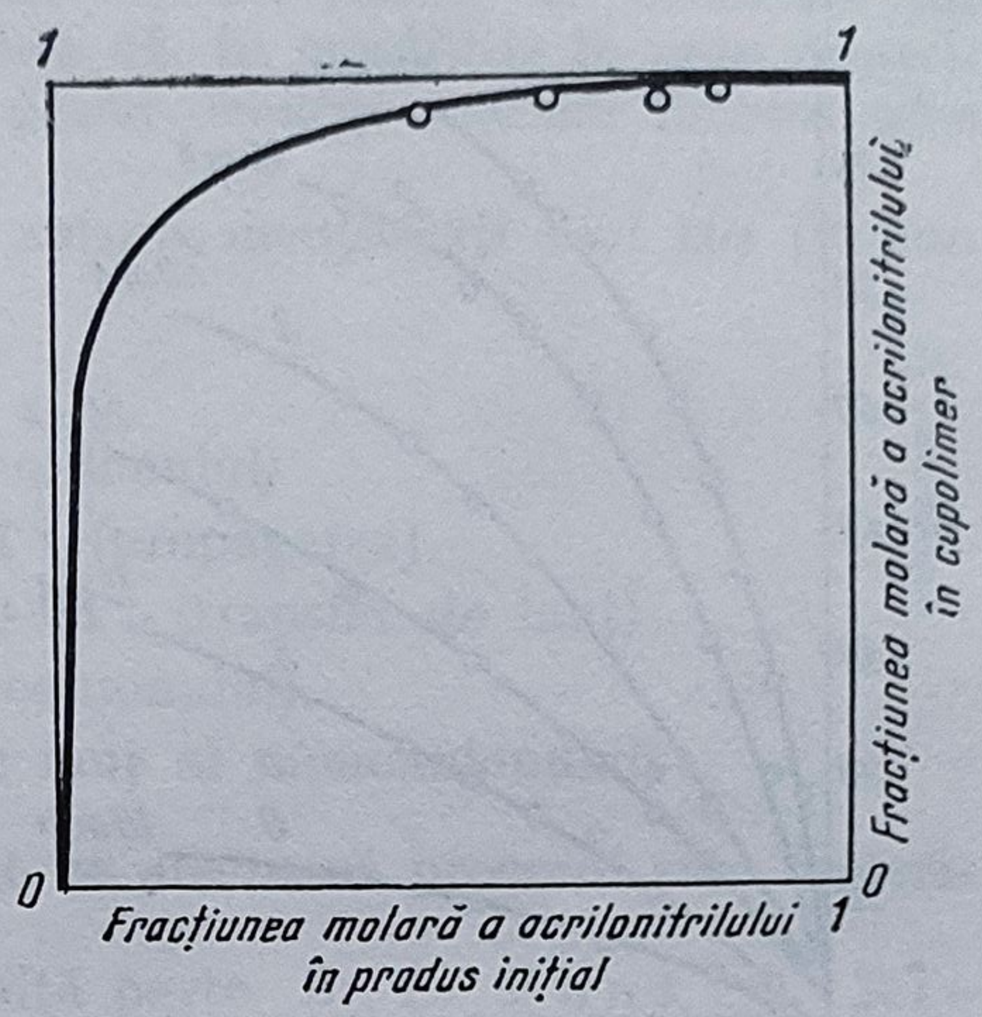


Fig. 152. Diagrama copolimerizării acrilonitrilului cu metacrilatul de metil [1056].

Recent B. L. Funt şi S. W. Laurent [1060] au studiat electropolimerizarea stirenului în soluţii de dimetilformamidă (DMF) în prezenţa sărurilor de tetrametilamoniu (tabela 158).

Tabela 158

Formarea polistirenului în compartimentele anodic şi catodic ale unei celule divizate, pentru o soluţie de 20% (în DMF) şi un curent de 15 m.A. [1060]

Sarea	Timp de electroliză, min.	Cantitatea polimerului, în g.	
		la catod	la anod
$[(CH_3)_4N]Cl$	30	0,503	< 0,002
$[(CH_3)_4N]Cl$	58	1,293	< 0,002
$[(CH_3)_4N]Cl$	90	1,300	0,224
$[(CH_3)_4N]ClO_4$	60	0,765	< 0,002
$[(CH_3)_4N]NO_3$	60	0,808	< 0,002

Este evident că polimerizarea stirenului are loc la catod. Cantităţi mici de polimer la anod se presupun că provin din difuzia soluţiei din spaţiul catodic, prin placa poroasă a celulei compartimentate. În figura 153 se arată variaţia conversiei pentru acest caz funcţie de timp şi intensitatea curentului.

Studii cinetice efectuate în prezenţa unor inhibitori specifici mecanismului radicalic (*t*-butil-catechol şi *p*-benzochinonă) ca şi a metanolului, (agent de întrerupere a reacţiei anionice), demonstrează existenţa unui mecanism anionic (fig. 154).

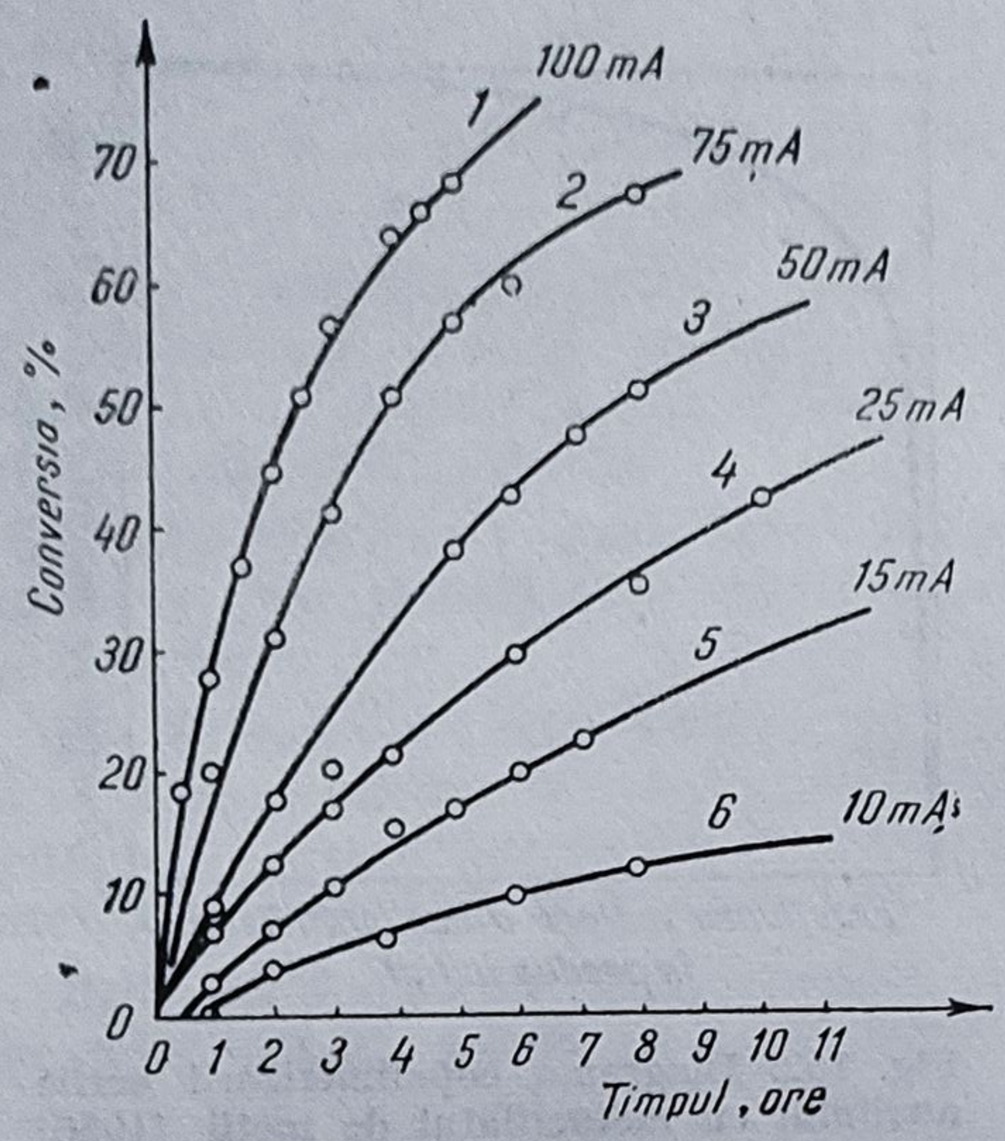


Fig. 153. Cinetica polimerizării stirenului; soluția de 40% monomer în dimetilformamidă, cu un conținut de 1,5 g $(CH_3)_4NCl$ [1060].

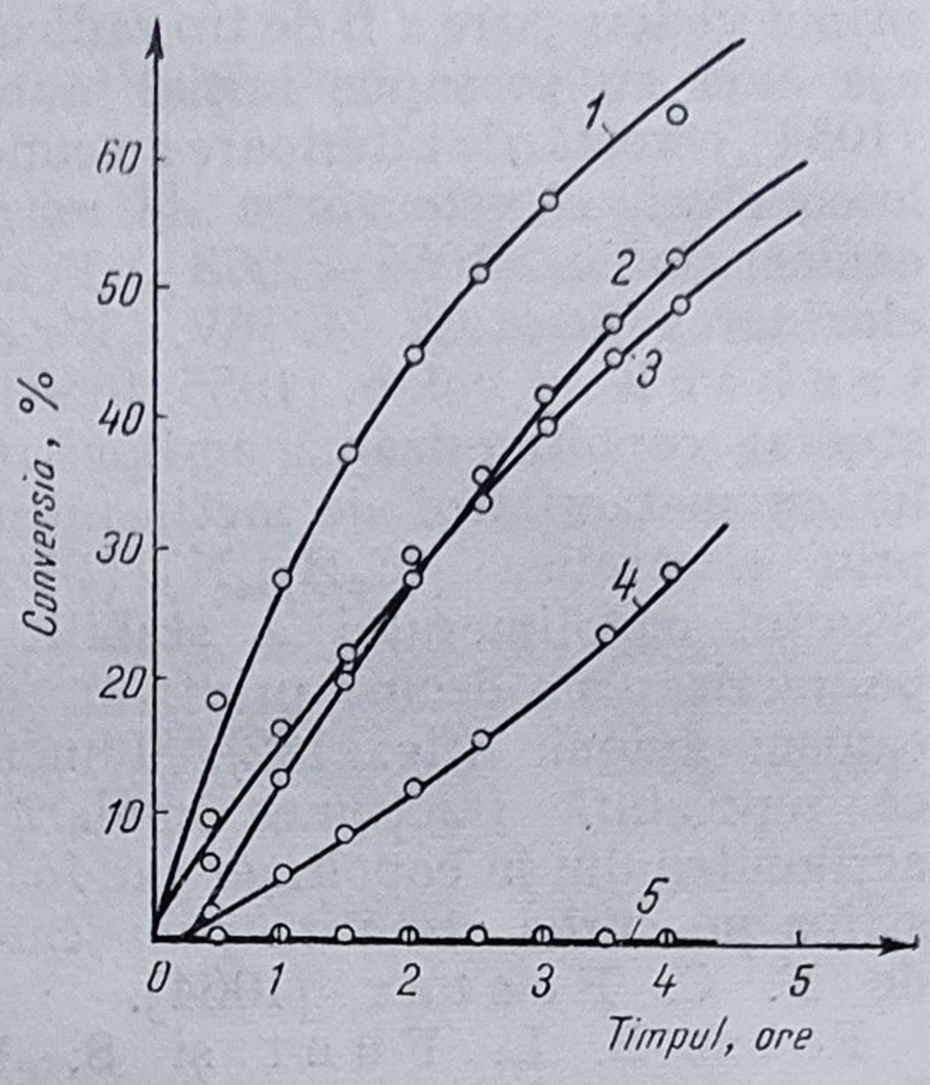


Fig. 154. Efectul diferiților inhibitori ai radicalilor liberi și ai ionilor asupra vitezei de formare a polistirenului; concentrația inițială a monomerului 40%; intensitatea curentului 100 mA [1060]:

1 — fără inhibitor; *2* — 0,036 *M* *p*-benzochinonă; *3* — 0,0249 *M* *t*-butilcatechol; *4* — 0,123 *M* metanol; *5* — 0,493 *M* metanol.

Cercetări ample, cinetice privind polimerizarea anionică electroinițiată a unor monomeri vinilici în solvenți organici polari au fost efectuate de B. L. Funt și colab. [1057—1059]. O serie de încercări de copolimerizare a metacrilatului de metil cu acrilonitril au indicat desfășurarea concomitentă la același electrod a unui mecanism radicalic și a unuia ionic. Cu ajutorul diferitelor metode, inclusiv cea polarografică, s-a stabilit că inițierea se datorește transferului direct al electronilor de la catod la monomer, formîndu-se astfel un radical-ion:

$$CH_2=\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}+e^- \rightarrow {}^-{:}CH_2-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\cdot \qquad [2-953]$$

După dimerizare acesta devine:

$$-{:}CH_2-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\cdot + \cdot\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2^-{:} \rightarrow {}^-{:}CH_2-CH_2-CH_2-CH_2^-{:} \qquad [2-954]$$

Creşterea macrodianionului în ambele sensuri indică de asemenea un proces anionic. Cu toate acestea se crede că, în condiţiile în care dimerizarea nu este posibilă, polimerizarea poate decurge anionic într-un sens şi radicalic în celălalt.

Pentru cazul mecanismului anionic autorii menţionaţi mai sus propun următoarea schemă cinetică:

$M + e \rightarrow M^{-\cdot}$ (electroiniţierea)

$2M^{-\cdot} \rightarrow {}^{-}M-M^{-}$ (dimerizarea radical-ionului)

$^{-}M-M_{n-1}-M^{-} + M \rightarrow {}^{-}M-M_n-M^{-}$ (propagarea)

$^{-}M-M_n-M^{-} + M \rightarrow M-M_n-M^{-} + M^{-}$ (transfer de lanţ)

$^{-}M_{n-1} + M \rightarrow M_n^{-}$ (propagarea monoanionului)

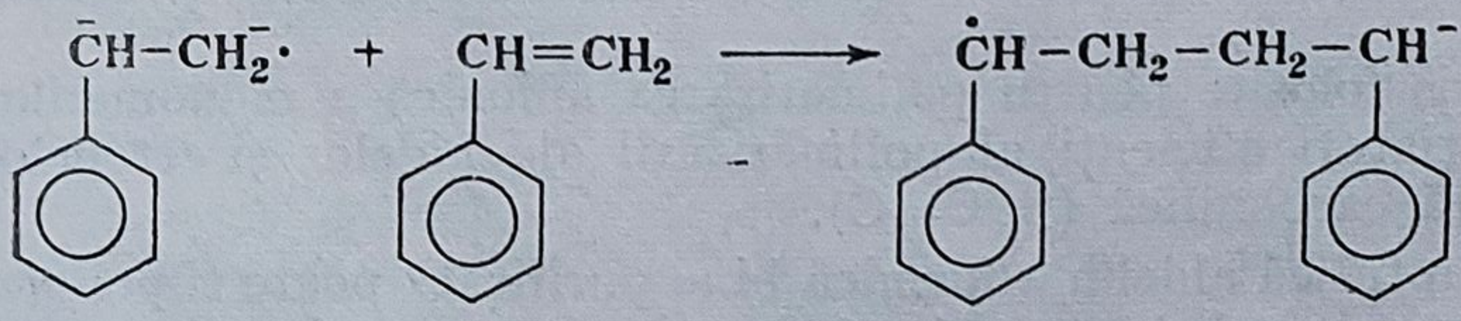
$^{-}M_n + M \rightarrow P_n + M^{-}$ (transferul de lanţ al monoanionului)

Ei consideră că factorul determinant ce afectează procesul este dimerizarea radical-ionilor.

M. M. Baizer [1062] şi pe de altă parte B. L. Funt, D. Richardson şi S. N. Bhadani [1065, 1066] prezintă studii recente de electropolimerizare în tetrahidrofuran; se arată pentru prima dată [1062] formarea prin electroiniţiere a polimerilor crescători „vii".

În stadiul actual al cercetărilor e greu de formulat un mecanism de reacţie detaliat.

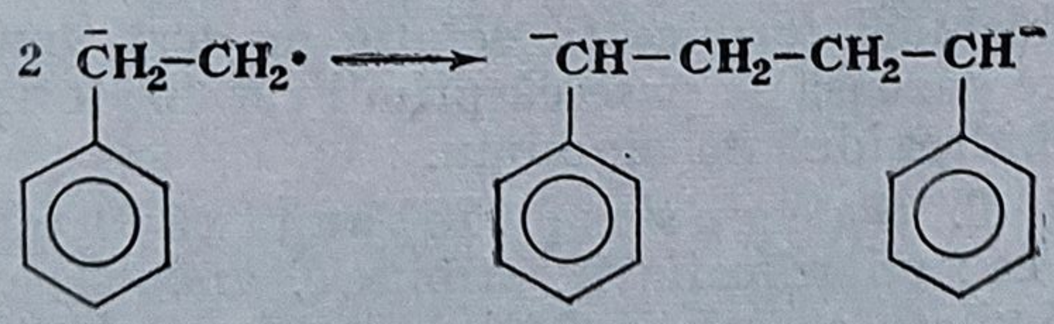
Cunoscînd că iniţierea se produce la catod printr-un transfer de sarcini de la un donor, cum ar fi electrodul sau sodiul metalic, rezultatul, de exemplu, în cazul stirenului este formarea unui radical anion. ($M^{-\cdot}$). Reacţia poate continua în două chipuri:



[2-955]

În această situaţie etapa de creştere poate decurge prin ambele mecanisme, radicalic şi anionic.

Dacă radical-ionul (M^{-}) dimerizează pentru a forma un dicarbanion, creşterea lanţului poate avea loc numai printr-un mecanism anionic:



[2-956]

S-a stabilit că în procesele de iniţiere ce dau naştere la o concentraţie relativ mare de radicali-ioni se formează dicarbanioni.

2.9.1.1.7. Radioinițierea

O altă grupă posibilă de reacții de inițiere prin transfer de electron se realizează în urma iradierii monomerilor cu radiații ionizante.

H. Sobue și Y. Tabata [1067], Y. Tsuda [1068], precum și A. D. Abkin și colab. [1069] consideră că în cazul radiopolimerizării acrilonitrilului sub acțiunea radiațiilor γ, speciile radical-ionice sînt răspunzătoare de inițiere.

Radiopolimerizarea cu astfel de radiații a monomerului (AN) decurge după Y. Tsuda [1068] radicalic cînd se conduce în masă sau în soluții concentrate și anionic în soluții diluate; observația este valabilă și pentru reacțiile de copolimerizare în sisteme acrilonitril-stiren.

Inițierea anionică poate rezulta din captarea unui electron de către o moleculă de monomer, cînd se formează specii radical-anionice.

Electronul liber inclus ar putea fi captat de la o moleculă vecină în urma interacțiunii acesteia cu radiațiile de energie mare.

$$M + e \rightarrow M^{-\cdot} \qquad [2-957]$$

Formarea unor astfel de specii are loc la temperaturi scăzute și în solvenți ce conțin grupe electronodonore (dimetilformamidă, trietilamină, tetrahidrofuran, acetonă, etilpropilcetonă). [1070—1072]. Este evident că acest mecanism are loc numai la folosirea monomerilor activi prin inițiere anionică [1073].

2.9.1.1.8. Cazul monomerilor carbonilici (aldehide și cetone)

Multe baze Lewis folosite pentru polimerizarea anionică a monomerilor vinilici sînt și inițiatori eficienți ai polimerizării aldehidelor și cetonelor prin dubla legătură carbonilică ($>C=O$).

Este cunoscut faptul că aldehida formică bine purificată poate fi polimerizată cu o varietate de substanțe polare. Se știu de asemeni polimerizări controlate a acestei aldehide, fie prin trecerea vaporilor pe suprafața unui catalizator, fie prin alimentarea vaporilor într-un solvent ce conține catalizatorul.

După datele lui J. F. Walker [1074] și cele ale lui H. Staudinger [1075] este probabil că primul tip de catalizator folosit la inițierea polimerizării anionice a aldehidei formice în soluție au fost aminele; în ce privește aldehida în stare gazoasă se pare că primii catalizatori anionici sînt alumina hidratată și hidroxidul de aluminiu.

D. J. Furukawa și T. Saegusa [1076] arată că în afara aminelor, o serie de compuși ca: triarilfosfinele, stibinele, arsinele, compușii cuaternari de amoniu carboxilați, reactivii Grignard, derivații alchilmetalici, hidrurile, carbonilii, alcoxizii, pot iniția polimerizarea anionică a acestei aldehide.

Conform cercetărilor efectuate de S. Okamura şi colab. [1077] radiopolimerizarea (cu radiaţii γ) a aldehidei formice decurge de asemenea după un mecanism anionic. Apa şi alcoolii prezenţi în mediul de reacţie pot reacţiona ca iniţiatori sau ca agenţi de transfer; în ultimul caz se reduce masa moleculară a polimerului format fără să fie afectată viteza de polimerizare.

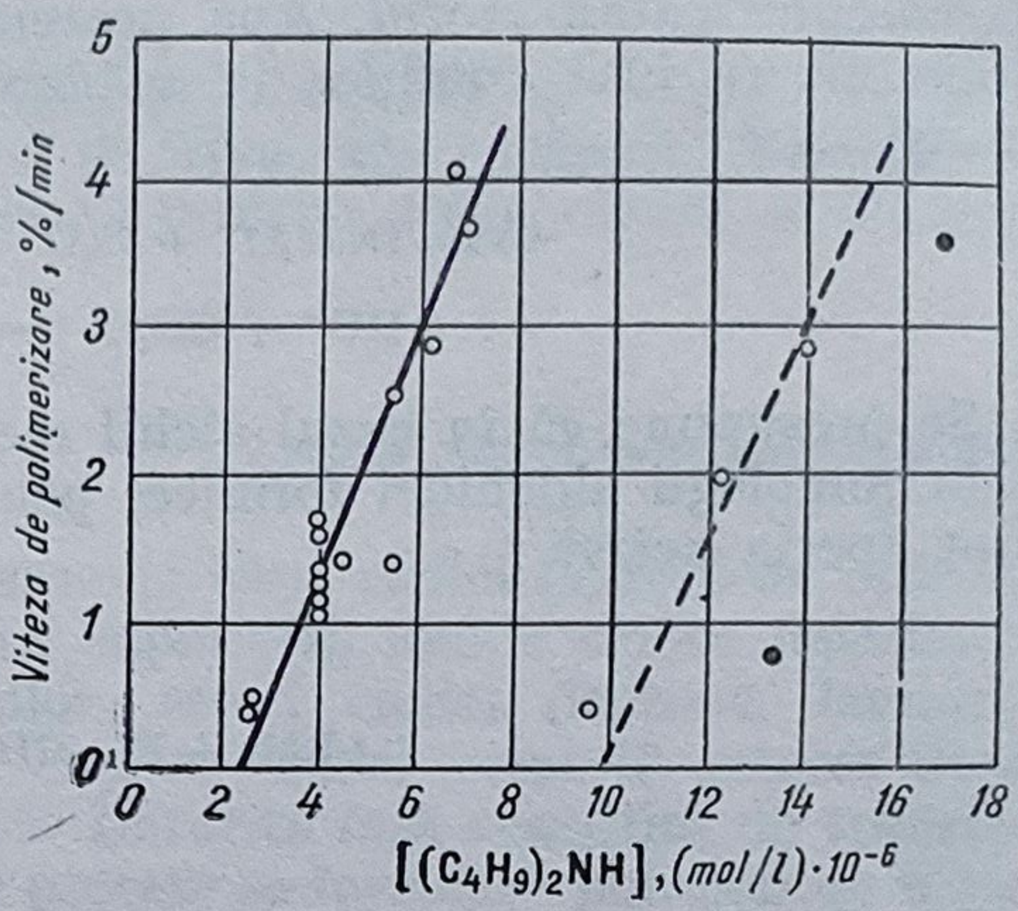


Fig. 155. Viteza de polimerizare a aldehidei formice. Influenţa cantităţii de catalizator, dibutilamină [1076]. $[(C_4H_9)_2NH] = 2{,}7 \cdot 10^{-6} - 25 \cdot 10^{-6}$ mol/l, $[H_2O] = 2{,}5 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}$, $[CH_2O] = 4{,}7$ mol/l în eter; temperatura −58°C.

Acidul formic, o impuritate frecvent întîlnită în aldehida formică este de asemenea un agent de transfer activ.

Esterii şi anhidridele, care manifestă activitate de agenţi de transfer, sînt adesea adăugaţi în reacţiile de formare a polioximetilenelor, spre a controla lungimea lanţurilor şi a stabiliza polimerul.

Polimerizarea anionică a aldehidei formice se realizează de obicei la temperatura camerei sau la temperaturi mai scăzute în mediu de alcani, benzen, toluen sau eter.

Nu toate bazele care constituie iniţiatori pentru polimerizarea anionică a aldehidei formice sînt eficiente şi pentru alte aldehide. Astfel, aminele alifatice catalizează o condensare aldolică a aldehidei acetice în loc să iniţieze polimerizarea [1078].

Cei mai activi iniţiatori pentru omologii aldehidei formice sînt alchilmetalele şi alcoxizii.

În ceea ce priveşte mecanismul iniţierii anionice a aldehidei formice cu aminele, D. J. Furukawa [1079] indică:

$$R_3N + H_2O \rightleftarrows R_3NH^+OH^-$$

$$OH^- + H_2C{=}O \rightarrow HOCH_2{-}O^- \qquad [2-958]$$

$$HO{-}CH_2O^- + CH_2O \rightarrow HOCH_2O{-}CH_2O^-$$

Apa, prezentă în sistem în cantitate neînsemnată acţionează drept cocatalizator.

Z. Machacek şi colab. [1080] au cercetat cinetica polimerizării aldehidei formice anhidre în eter etilic la −58 °C în prezenţa dibutilaminei. S-a stabilit că viteza de polimerizare creşte liniar cu cantitatea de amină (fig. 155); totodată s-a observat că mărimea segmentului (perioada de inducţie) format în urma intersecţiei dreptelor (ce reflectă variaţia vitezii de polimerizare) cu axa absciselor creşte cu cantitatea de impurităţi ce

descompun catalizatorul. Apa prezentă nu influenţează asupra vitezii de polimerizare însă conduce la scăderea masei moleculare prin reacţii de transfer.

$$\sim\!\!\sim OCH_2O^- + H_2O \rightarrow \sim\!\!\sim OCH_2OH + HO^- \qquad [2-959]$$

$$HO^- + CH_2O \rightarrow HOCH_2O^-$$

Se presupune că în cazul alchil metalelor, aceştia reacţionează cu aldehida (omologii aldehidei formice) pentru a forma un alcoxid care este de fapt specia activă:

$$RMt + R'-CHO \rightarrow R'-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle OMt}{\underset{|}{\overset{|}{CH}}}} \qquad [2-960]$$

D. J. Furukawa şi T. Saegusa [1081] spun că în anumite cazuri, un alcoxid metalic poate fi iniţiator efectiv chiar cînd alchilmetalul înrudit nu manifestă o atare activitate; astfel se întîmplă cu alcoxizii de staniu în comparaţie cu derivaţii tetraalchil-stanici.

Sînt activi şi alţi catalizatori ca: metalele alcaline, reactivii Grignard şi unele hidruri metalice [1082].

Capacitatea trietilaluminiului de a reacţiona ca iniţiator la polimerizarea aldehidei acetice este explicată de S. Ishida [1047] prin formarea unei specii active în urma reacţiei acestui compus organo-metalic cu apa existentă în monomer:

$$2\,Al(C_2H_5)_3 + H_2O \rightarrow (C_2H_5)_2\,AlOAl(C_2H_5)_2 + 2\,C_2H_6 \qquad [2-961]$$

Autorul consideră că speciile active ar fi de tipul tetra-etil-dialumoxan, deoarece cea mai ridicată activitate se realizează la un raport de 2:1 a celor 2 reactanţi.

Acelaşi autor stabileşte în cazul aldehidei *n*-butirice următoarea ordine a activităţii alcoxizilor:

etoxid < izopropoxid < *t*-butoxid; *n*-butoxid < *sec*-butoxid < *t*-butoxid; benzoxid < difenilmetoxid < trifenilmetoxid; etoxid < *n*-butoxid.

De remarcat că activitatea unor astfel de catalizatori creşte de la alcoxidul primar spre cel terţiar şi cu mărimea catenei sau ramificării sale [1082]. Aceşti compuşi sînt de asemenea iniţiatori efectivi pentru polimerizarea altor aldehide alifatice ca: aldehida propionică, aldehida izobutirică, aldehida valerianică, aldehida caprilică, aldehida fenilacetică.

Polimerizările s-au realizat la −78°C deoarece temperatura limită de polimerizare a aldehidei acetice este cuprinsă între −20 şi −40°C, iar cea a aldehidelor superioare este mai scăzută.

În ceea ce priveşte cetonele V. A. Karghin şi colab. [1083] au polimerizat acetona pe magneziu metalic răcit cu azot lichid şi au obţinut un elastomer cu o stabilitate scăzută. Această cetonă poate fi polimerizată în sistem eterogen cu catalizatori Ziegler modificaţi, la temperatura de −78°C.

Florura tiocarbonilică $CF_2 = S$ a fost polimerizată cu amine, alcoxizi de aluminiu şi dimetilformamidă în eter la temperaturi scăzute. S-a obţinut o poli-(florură de tiocarboni) caracterizată printr-o temperatură de fuziune de 350 °C. [1084].

2.9.1.1.9. Cazul monomerilor ciclici

Pot fi polimerizaţi prin mecanism anionic eteri ciclici (oxidul de etilenă, oxidul de propilenă ca şi alchilen oxizi superiori), amide ciclice (lactame), anhidride ale N-carboxi-α-aminoacizilor, esteri ciclici (lactone, lactide).

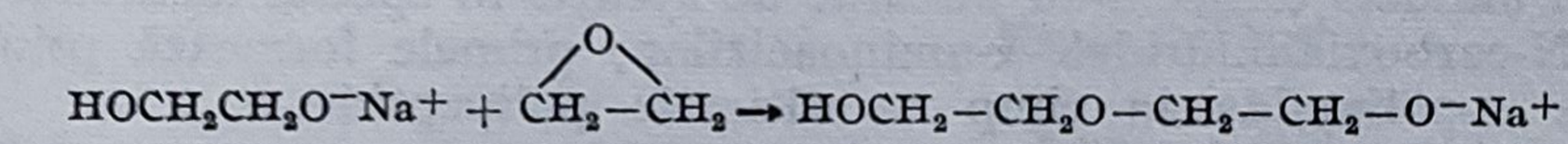
Polimerizarea anionică omogenă a eterilor ciclici prezintă interes doar în cazul oxizilor de etilenă şi propilenă. Datorită însă reacţiilor de transfer şi a altor reacţii secundare în astfel de procese se formează polimeri cu mase moleculare pînă la 10 000.

Înaintea lui H. Staudinger, O. Würtz a efectuat o serie de încercări de a polimeriza oxidul de etilenă cu baze Lewis sau alcalii [1085].

H. Staudinger [1075] a obţinut cu amine şi amidură de sodiu polioxietilene cu mase moleculare de ordinul 10^3.

S. Perry şi H. Hibbert [1086] au cercetat ulterior în detalii polimerizarea anionică omogenă a oxidului de etilenă cu alcalii în mediu apos. Ei au stabilit că masa moleculară a polimerilor formaţi creşte cu conversia şi variază cu raportul molar alcalii/oxid de etilenă; mecanismul propus fiind de forma:

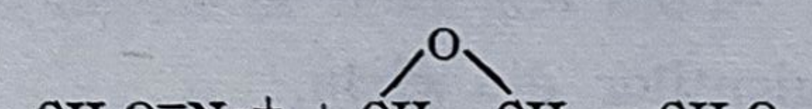
$$CH_2{-}CH_2 + NaOH \rightarrow HOCH_2CH_2O^-Na^+ \qquad [2-962]$$



$$HOCH_2CH_2O^-Na^+ + CH_2{-}CH_2 \rightarrow HOCH_2{-}CH_2O{-}CH_2{-}CH_2{-}O^-Na^+$$

D. J. Furukawa şi T. Saegusa [1087] consideră acest mecanism ca o polimerizare anionică treptiformă.

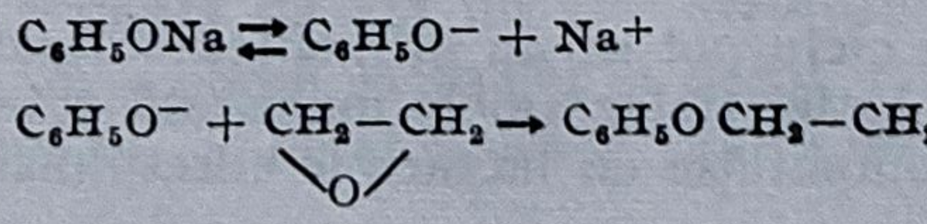
G. W. Gee şi colab. [1088] au studiat cinetica polimerizării oxidului de etilenă cu metilat de sodiu; iniţierea în acest caz are loc astfel:



$$CH_3O^-Na^+ + CH_2{-}CH_2 \rightarrow CH_3O{-}CH_2{-}CH_2{-}O^-Na^+ \qquad [2-963]$$

Reacţia s-a efectuat în dioxan în prezenţa metilatului de sodiu şi a unui mic exces de alcool metilic liber.

F. Patat şi colab. [1089, 1090] propun următorul mecanism de iniţiere a polimerizării oxidului de etilenă cu fenol în prezenţa catalizatorului fenolat de sodiu:



$$C_6H_5ONa \rightleftarrows C_6H_5O^- + Na^+$$

$$C_6H_5O^- + CH_2{-}CH_2 \rightarrow C_6H_5O\,CH_2{-}CH_2O^- \qquad [2-964]$$

Reacţiile de polimerizare anionică omogene ale oxidului de propilenă şi ale alchilenoxizilor superiori diferă de cele ale oxidului de etilenă în special din două puncte de vedere:

— aceşti oxizi conţin un atom de carbon asimetric ceea ce influenţează atît stereochimia reacţiei cît mai ales proprietăţile polimerilor;

— existenţa reacţiilor de transfer determină formarea unor catene cu grade de polimerizare scăzute.

G. G e e şi colab. [1091] stabilesc că energia de activare globală pentru reacţia de polimerizare a oxidului de propilenă este de 17,4 kcal/mol, apropiată deci de cea a oxidului de etilenă (17,8 kcal/mol). S-a demonstrat de către E. C. S t e i n e r şi colab. [1092] că, atunci cînd se folosesc specii de iniţiere — hidroxizi ai metalelor alcaline (KOH, RbOH şi CsOH) — aceştia sînt mai eficienţi decît NaOH şi LiOH; observaţia s-a făcut în cazul polimerizării în masă a oxidului de propilenă; aparent primii trei hidroxizi manifestă o solubilitate mai mare în monomer.

Iniţierea reacţiei de polimerizare cu alcoxizi preparaţi „in situ" prin adăugarea unor cantităţi mici de alcooli la oxidul de propilenă şi KOH atrage o creştere a vitezei de polimerizare şi elimină perioada de inducţie observată în absenţa hidroxizilor. Iniţierea în lipsa alcoolilor este considerată o reacţie directă dintre hidroxidul metalului alcalin şi oxidul ciclic cu formarea monoalcoxidului 1,2-propandiolului [1092].

Dintre diferitele tipuri de amide şi esteri ciclici capabili să polimerizeze cu iniţiatori bazici, cei mai importanţi monomeri sînt lactamele. Se poate afirma că iniţierea alcalină, respectiv polimerizarea anionică este mai importantă pentru aminele acide în timp ce iniţierea acidă sau polimerizarea cationică prezintă importanţă în special pentru cazul esterilor ciclici.

Dintre amidele ciclice s-au bucurat de atenţie în special lactamele alifatice şi N-carboxianhidridele-α-aminoacizilor; primele formează prin polimerizare ω-poliamide în timp ce ultimele polipeptide.

În afară de apă şi bazele tari iniţiază polimerizarea unui număr mare de lactame. Eficacitatea lor este sensibil mărită prin adăugarea în proporţii catalitice a unor agenţi capabili să formeze derivaţi N-acil ai lactamei.

Factorii structurali cei mai importanţi care guvernează capacitatea lactamelor de a polimeriza printr-o reacţie de deschidere de ciclu sînt:

— numărul termenilor;

— natura şi poziţia substituienţilor din ciclu.

În urma studierii influenţii acestora, H. K. H a l l Jr. [1093] stabileşte următoarele:

— polimerizează toate lactamele cu 8 şi 9 termeni în ciclu, cam 50% din cele cu 7 termeni şi foarte puţine din cele cu 5 şi 6.

— Capacitatea de polimerizare a lactamelor aril sau alchil substituite este micşorată în special în cazul cînd astfel de grupe se găsesc la atomul de N-amidic.

— Heteroatomii din ciclu pot să nu influenţeze capacitatea de polimerizare sau să o reducă. Astfel tiolactamele manifestă o tendinţă mai redusă spre polimerizare în comparaţie cu lactamele corespunzătoare.

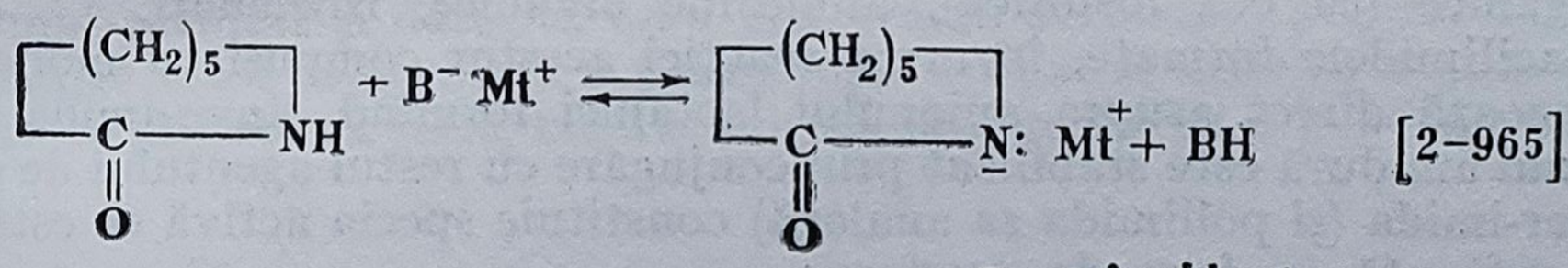
— Tendinţă de descompunere se constată în special la lactamele cu heteroatomi ce se află în poziţia β faţă de gruparea carbonil.

R. C. P. Cubbon [1094] a demonstrat că în cazul ciclurilor cu 5 şi 6 termeni substituienţii au un efect maxim, împiedicînd complet polimerizarea acestor monomeri în aproape toate cazurile. El consideră că efectul pare a fi de natură termodinamică şi-l atribuie creşterii stabilităţii ciclului în comparaţie cu forma deschisă a amidei din unităţile structurale ale polimerului ; prezenţa substituienţilor afectează de asemenea entropia şi entalpia polimerizării şi în consecinţă echilibrul — monomer ⇄ polimer — devine mai puţin favorabil formării polimerului.

Căldurile de polimerizare scad cu creşterea tensiunilor în ciclu ; pentru lactamele nesubstituite cu 7, 8, 9 şi 13 termeni ele sînt : 3,2 ; 5,2 ; 9,6 şi respectiv 1,5 kcal/mol.

Descoperirea faptului că prezenţa agenţilor de acilare determină, prin baze puternice, polimerizarea pirolidonei, a deschis drumul către polimerizarea lactamei, permiţînd totodată înţelegerea mecanismului respectiv.

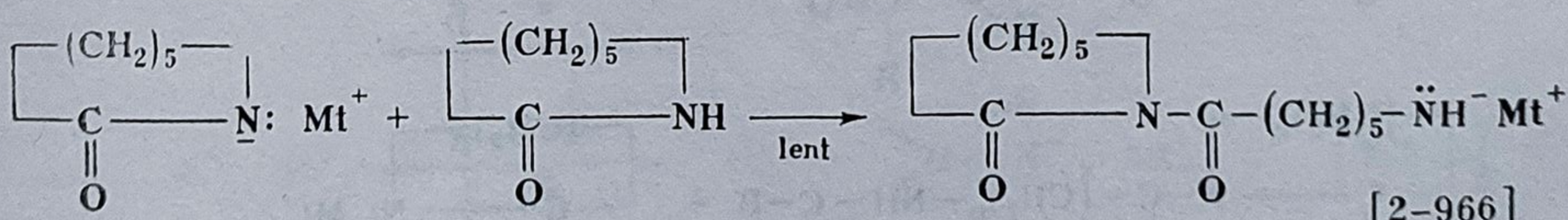
O. Wichterle şi colab. [1095—1108] au arătat că bazele tari, metalele alcaline, hidrurile metalice, amidurile metalice şi compuşii organometalici reacţionează cu ε-caprolactama pentru a forma ionul amidură al lactamei :



[2–965]

Pot fi de asemenea utilizate baze mai slabe ca hidroxizii metalelor alcaline şi alcoxizii în cazul cînd produsul secundar (BH) este îndepărtat astfel încît să fie posibilă deplasarea echilibrului.

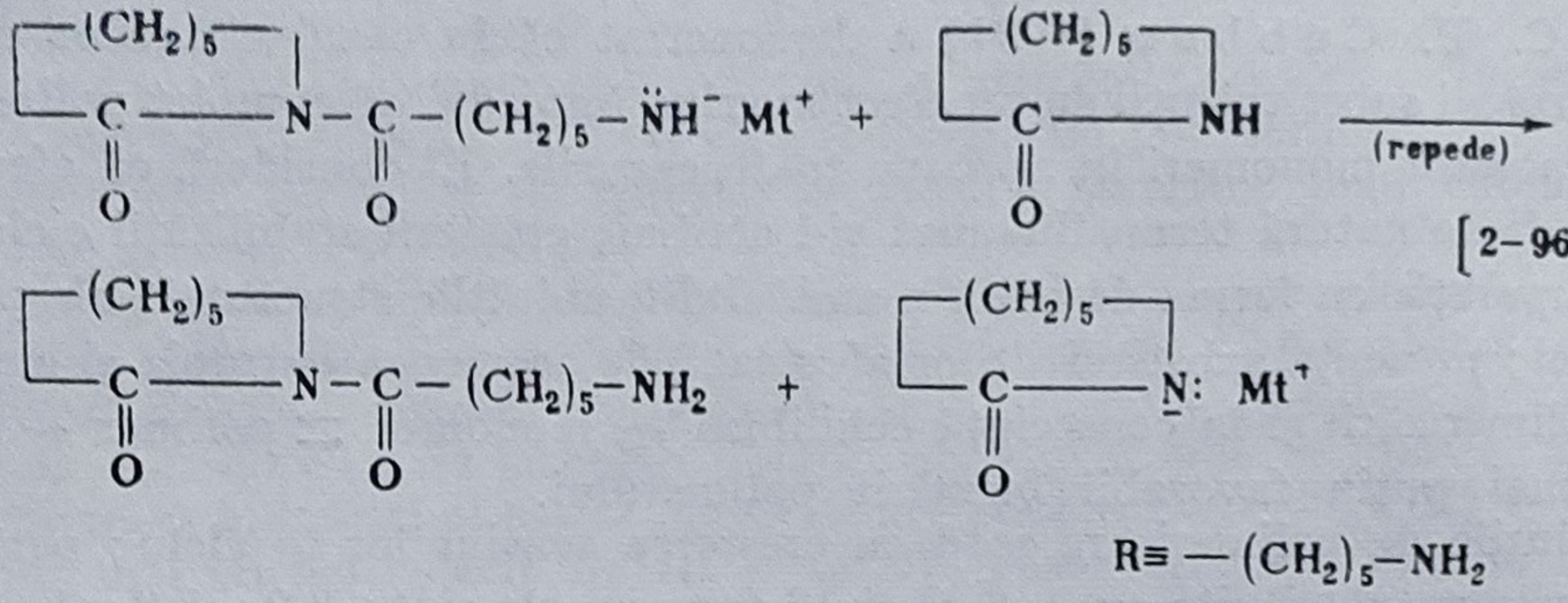
Formarea anionului constituie prima reacţie din etapa de iniţiere ; în prezenţa unei molecule de monomer are loc deschiderea ciclului prin transamidare :



[2–966]

Anionul amidură primară format nu este stabilizat prin conjugare cu o grupare carbonil ca în anionul lactamei şi drept urmare reacţia decurge lent ; o dată ce a avut loc, anionul rezultat, foarte reactiv, va suferi imediat

o reacţie de schimb de proton acid-bază pentru a reface anionul de lactamă mult mai stabil:



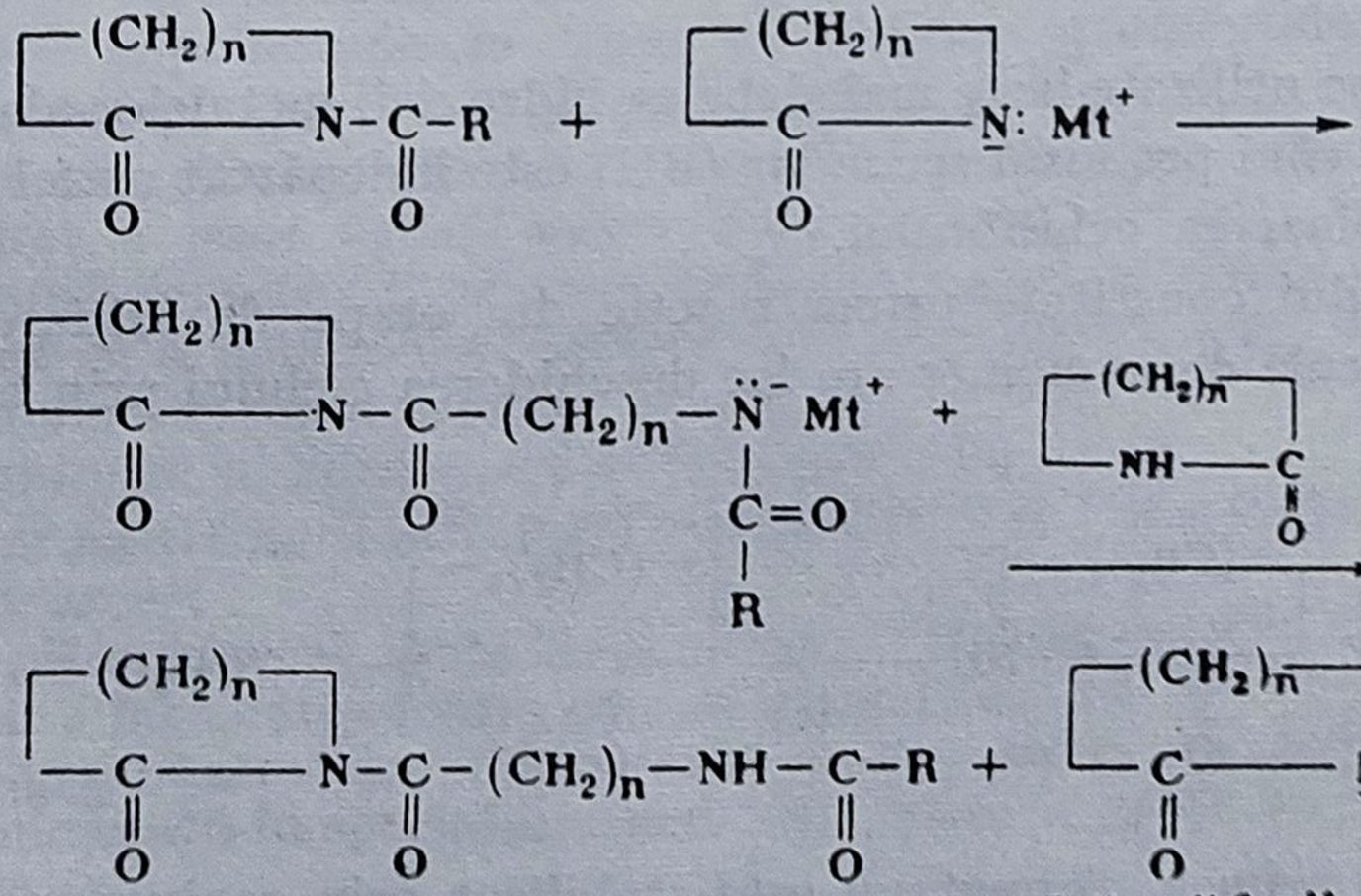
[2-967]

(N-caproil caprolactama)

N-caproil caprolactama (dimer-imidă) constituie specia necesară pentru declanşarea reacţiei de creştere; reacţia lentă ce conduce la formarea sa este răspunzătoare de perioada de inducţie observată întotdeauna în cazul polimerizării lactamelor cu baze tari. Această perioadă poate fi scurtată prin adăugarea la amestecul de reacţie a unor N-acilimide preformate sau a unor compuşi înrudiţi, consideraţi drept activatori sau cocatalizatori [1095].

Agenţii efectivi de acilare includ cloruri ale acizilor carboxilici, anhidride anorganice (ca cea fosforică), anhidride organice, izocianaţi.

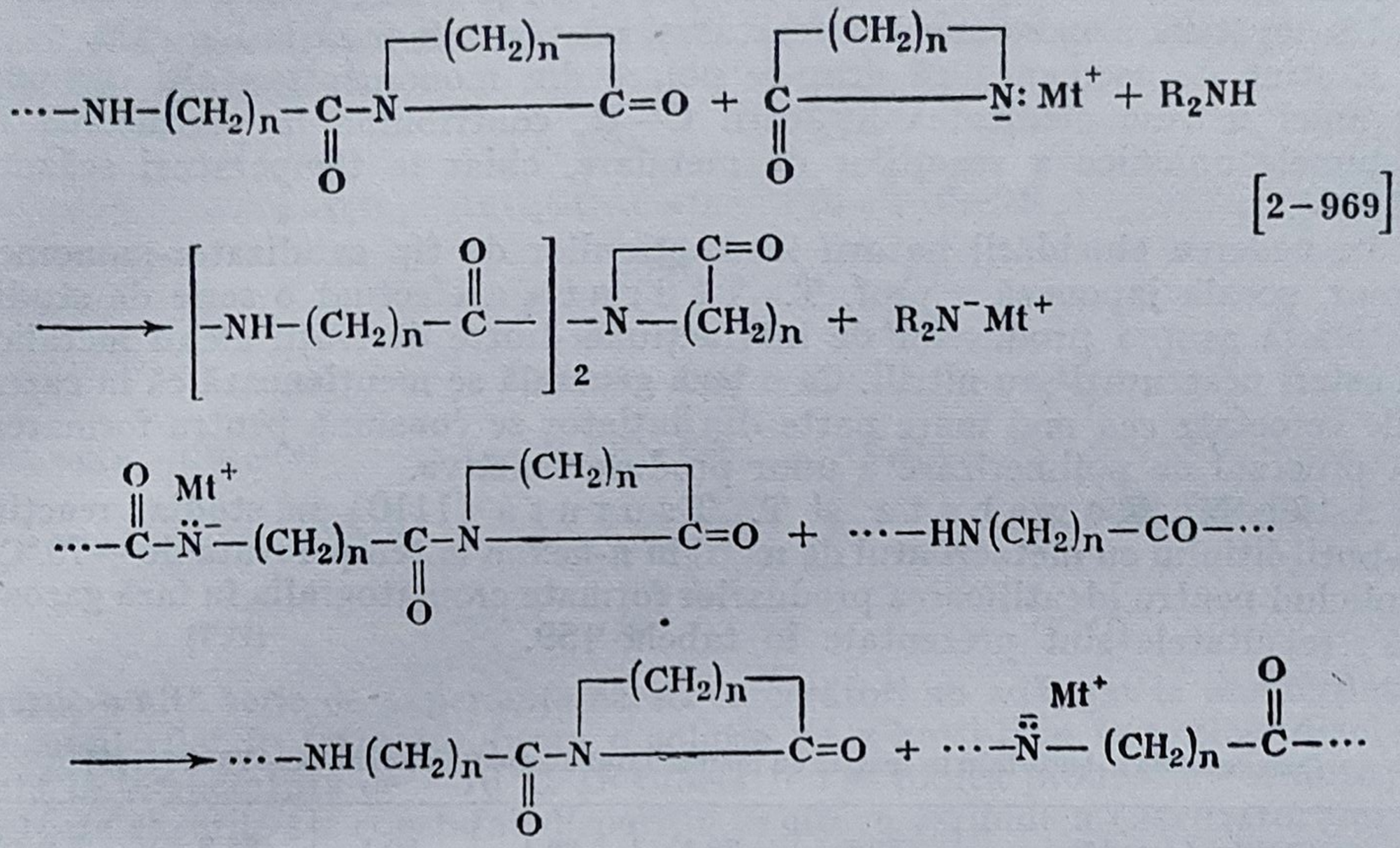
N-acilimidele formate, în urma reacţiei acestor compuşi cu monomerul, acţionează direct asupra anionului lactamei formînd dimer-imida în care anionul amidură este stabilizat prin conjugare cu restul agentului de acilare. Dimer-imida (şi poliimida sa analogă) constituie specia activă ce este continuu refăcută în faza de creştere:



[2-968]

Cercetătorii [1095] arată faptul că datorită scăderii concentraţiei monomerului în cursul polimerizării, anionii de imidă formaţi vor suferi eventual o reacţie de transfer de proton cu o grupare amidică dintr-un lanţ macro-

molecular şi nu din monomer, creindu-se astfel posibilitatea ramificării polimerului :

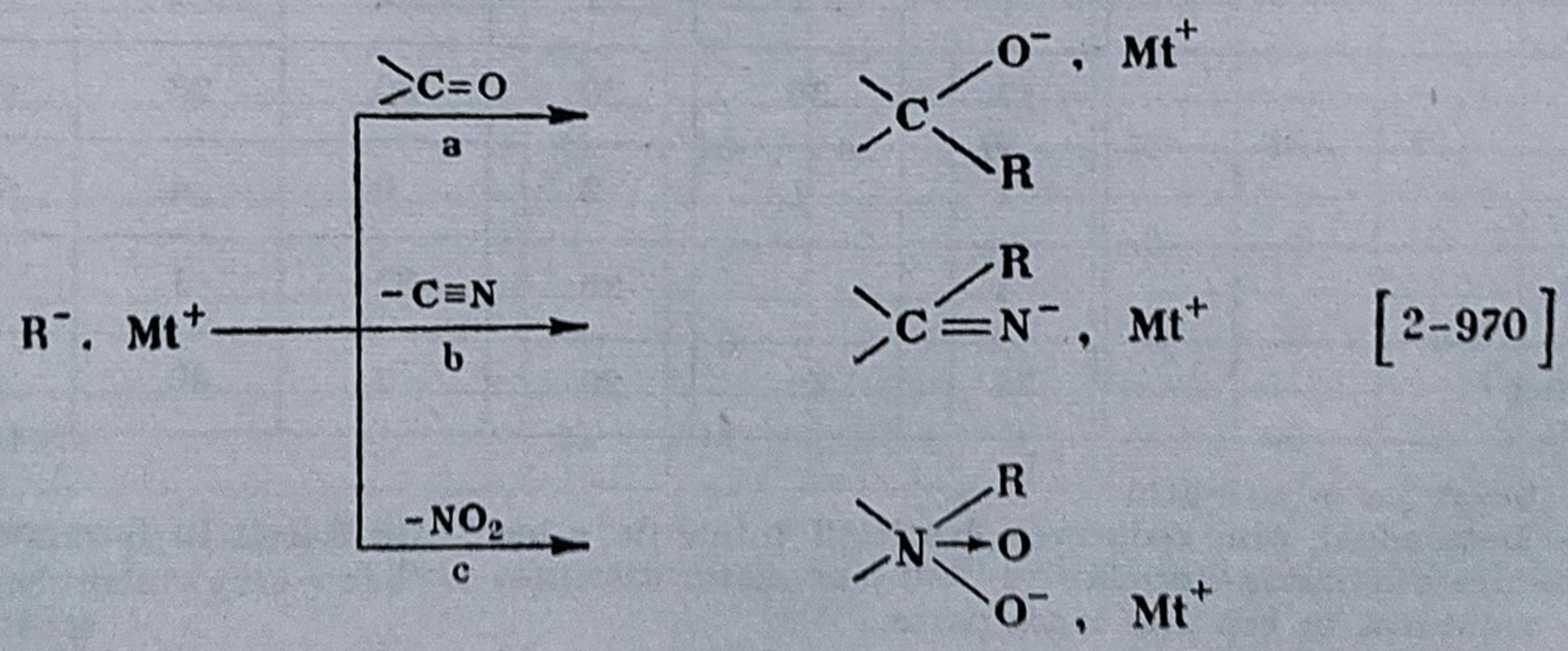


[2–969]

Drept rezultat şi datorită unor alte reacţii secundare posibile este dificil de dirijat masa moleculară a polimerului format şi astfel, reacţiile de polimerizare iniţiate de baze, conduc adesea la produse cu o polidispersie largă.

2.9.1.1.10. Cazul monomerilor polari

În sistemele anionice ce conţin monomeri cu grupe funcţionale reactive şi alchili metalici sînt posibile schimbări profunde însoţite de ruperea legăturii carbon-heteroatom, după tipul reacţiei Grignard, precum şi modificarea analoagă a acesteia :



[2–970]

Produsele astfel formate sînt mai puţin reactive ca derivaţii alchil metalici, apariţia acestora micşorînd adesea puternic eficacitatea iniţierii.

Fără îndoială că apartenenţa reacţiilor (*a*) şi (*b*) la polimerizarea prin dubla legătură a monomerilor nesaturaţi nu poate fi pusă la îndoială.

E ştiut de asemenea că grupele polare din monomer sau alţi compuşi organici măresc aciditatea legăturii C—H, contribuind la producerea în sistemele anionice a reacţiilor de metalare, chiar la temperaturi scăzute [1109].

În vederea elucidării naturii interacţiunilor de tip catalizator-monomer polar, şcoala japoneză a prof. T. Tsuruta a efectuat o serie de studii detaliate asupra produselor de interacţiune dintre derivaţii alchil metalici şi esteri nesaturaţi sau nitrili. Ca o teză generală se menţionează că în cazurile cercetate cea mai mare parte din iniţiator se consumă pentru formarea în procesul de polimerizare a unor produse inactive.

Astfel, N. Kawabata şi T. Tsuruta [1110] au studiat reacţia *n*-butil-litiului cu metacrilatul de metil în *n*-hexan la temperatura de —70 °C, aplicînd pentru identificarea produselor formate cromatografia în fază gazoasă ; rezultatele sînt prezentate în tabela 159.

Tabela 159

Consumul de *n*-butil-litiu în reacţia cu metacrilatul de metil în hexan la —70 °C [1110]

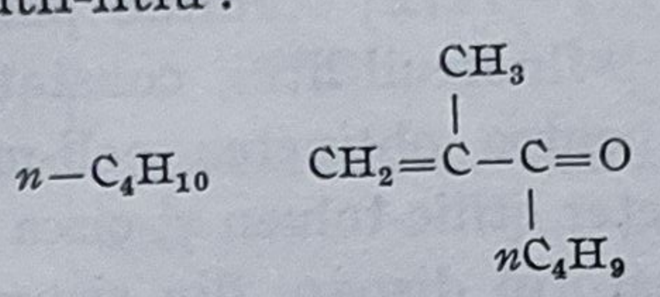
n-Butil-litiu (mmol/l)	39,6	30,1	30,1	30,1	25,3	7,9
Metacrilat de metil (mmol/l)	380	380	71,5	34,4	380	380
Iniţiator/monomer	0,10	0,08	0,42	0,87	0,07	0,02
Monomer recuperat (mmol/l)	*c*	*c*	17,3	0,2	*c*	*c*
Produsul (%) [a]						
III	9	18	19	19	23	42
V	1	1	1	1	4	1
VI	17	30	30	30	28	<1
VII	1	1	2	6	4	<1
VIII	1	1	20	37	1	1
Polimer [b]	71	49	28	7	40	55

a — bazat pe *n*-butil-litiu

b — Determinat prin reducerea cantităţii totale de *n*-butil-litiu folosit în formarea altor produse din cantitatea iniţială

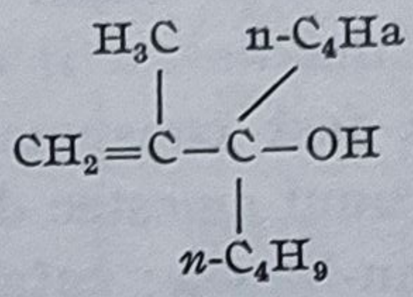
c — recuperat în cea mai mare parte.

S-au detectat: *n*-butan (*III*), *n*-butilizopropenilcetonă (*V*), produs de adiţie la carbonil, *di-n*-(butil)-izopropenil-carbinol (*VI*), α-metilheptanoat de metil (*VII*) şi dimerul (*VIII*). Nu s-a identificat *n*-butil-α-metilhexil-cetona (*IX*) ce s-ar fi format dacă *V* sau *VII* ar fi fost atacate de vreo altă moleculă de butil-litiu:



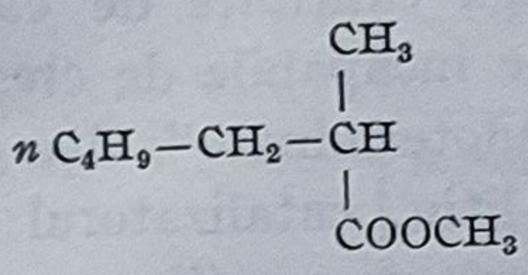
$n-C_4H_{10}$ (*III*)

(*V*)

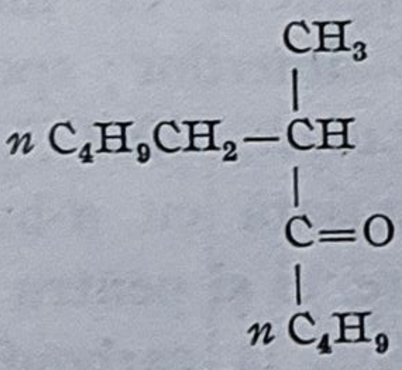


(*VI*)

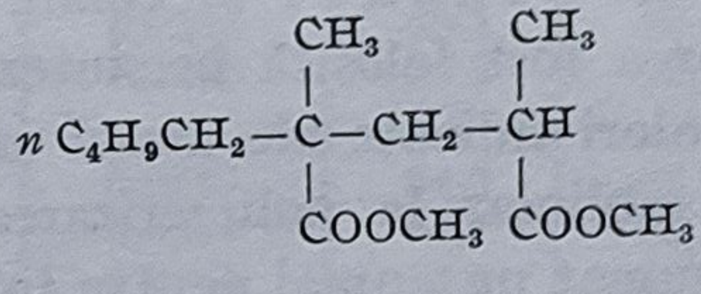
[2—971]



(*VII*)



(*IX*)



(*VIII*)

Într-o altă serie de experienţe aceşti cercetători au adăugat la metacrilat de metil aflat în tetrahidrofuran o soluţie de *n*-butil-litiu în acelaşi dizolvant la temperatura de —70°C. În tabela 160 se indică produsele obţinute; în toate cazurile s-a constatat dispariţia în cîteva secunde a catalizatorului.

Tabelul 160

Consumul de *n*-butil-litiu în reacţia cu metacrilatul de metil în mediu de tetrahidrofuran la —70°C [1110]

n-Butil-litiu (mmol/l)	63,0	40,1	40,1	40,1	37,8	37,8	37,8	12,6
Metacrilat de metil (mmol/l)	380	380	92,6	36,2	560	380	190	380
Iniţiator/monomer	0,17	0,10	0,43	1,11	0,07	0,10	0,20	0,03
Produs (%) [a]								
III	17	26	28	29	28	27	28	45
V	11	12	11	9	11	13	12	17
VI	39	18	62	63	16	15	16	0
VII	0	0	0	0	0	0	0	0
VIII	4	0	0	0	0	0	0	0
Polimer [b]	29	44	0	0	45	45	44	38

a — bazat pe *n*-butil-litiu

b — determinat prin stabilirea cantităţii totale de *n*-butil-litiu folosită pentru formarea celorlalte produse

Rezultatele experimentale obţinute arată că la polimerizarea metacrilatului de metil cu *n*-butil-litiu în hexan, circa 50 % din cantitatea de catalizator a fost consumată efectiv pentru sinteza polimerului în timp ce în mediu de tetrahidrofuran în acest scop s-a folosit numai 25 %.

D. L. Glusker şi colab. [1111—1112] studiind polimerizarea anionică a metacrilatului de metil cu 9-fluorenil-litiu, constată că circa 18 % din catalizator a fost consumat pentru obţinerea poli-metacrilatului de metil) în mediul unui amestec de eter etilic-toluen şi circa 34 % în amestecul tetrahidrofuran-toluen ; catalizatorul dispare din sistem în 5 secunde. D. L. Glusker şi colab. consideră că întreaga cantitate de catalizator a fost folosită în sinteza polimerilor ; speciile incapabile de creştere la valori ridicate ale masei moleculare, fiind „pseudoterminate". Aşa cum s-a subliniat la polimerizarea iniţiată cu *n*-butil-litiu, catalizatorul este consumat nu numai pentru iniţiere, ci şi pentru o serie de reacţii secundare ca formarea *n*-butanului sau adiţii la carbonil.

În ceea ce priveşte „pseudoterminarea" susţinută de D. L. Glusker şi colab., N. Kawabata şi T. Tsuruta consideră că în soluţia de tetrahidrofuran aceasta s-ar putea produce într-o măsură mai redusă.

În condiţii obişnuite de polimerizare [1113] s-a cercetat interacţiunea *n*-butil-litiului cu acrilonitril şi metacrilonitril, atît în hexan cît şi în tetrahidrofuran. S-a constatat că formarea *n*-butanului şi adiţia la gruparea nitrilică joacă un rol mai important decît în cazul polimerizării esterilor acrilici. Datele experimentale atestă că acrilonitrilul şi metacrilonitrilul posedă cam aceeaşi reactivitate faţă de *n*-butil-litiu în mediu de hexan, dar în tetrahidrofuran, metacrilonitrilul este mult mai puţin reactiv.

Y. Yasuda şi colab. [1114] urmăresc modul de reacţie a bromurii de *n*-butil-magneziu cu esteri α, β nesaturaţi, cetone şi nitrili în eter, în condiţiile polimerizării anionice. Ca şi în cercetări anterioare cu compuşi organo-litici, s-a semnalat formarea *n*-butanului şi a produselor de adiţie în cazul tuturor monomerilor studiaţi ; numai la esteri nesaturaţi s-au identificat produse de adiţie la gruparea carbonilică.

Se probează că raportul cantitativ dintre produsele obţinute depinde în special de următorii doi factori : temperatura de polimerizare şi concentraţia reactivului Grignard. Concentraţia monomerilor nu are nici o influenţă asupra acestui raport.

Înlocuindu-se solventul catalizatorului (eterul prin toluen) s-au obţinut rezultate asemănătoare. În tabela 161 se arată consumul de catalizator *n*-butil-brom-magneziu pentru formarea polimerului sau a altor produse în cazul polimerizării acrilonitrilului şi metacrilonitrilului în diferiţi dizolvanţi organici.

Tabelul 161

Consumul de *n*-butil-brom-magneziu în reacţia cu acrilonitril sau metacrilonitril la 20°C; durata reacţiei fiind de un minut [1114]

Monomer	Dizolvant	Conc. monomer, mol/l	*n*-Butil-brom-Mg, mol/l	Produs	
				n-C_4H_{10}	PAN sau PMAN
Acrilonitril	Eter	0,580	0,0118	28,9	71,1
		0,580	0,0236	30,5	69,5
		0,580	0,0354	31,8	68,2
		0,310	0,0236	33,1	66,9
		0,890	0,0236	30,9	69,1
	n-Hexan[a)]	0,608	0,0147	34,0	66,0
		0,608	0,0294	35,7	64,3
		0,608	0,0441	33,1	66,9
		0,608	0,0588	30,8	69,2
		0,184	0,0294	36,7	63,3
		1,148	0,0294	33,0	67,0
Metacrilonitrilul	Eter	0,476	0,0128	72,0	28,0
		0,476	0,0256	44,1	55,9
		0,476	0,0512	31,0	69,0
		0,127	0,0256	49,8	50,2
	n-Hexan[a)]	0,476	0,0147	55,8	44,2
		0,476	0,0294	34,8	65,2
		0,476	0,0588	29,4	70,6
		0,179	0,0294	36,4	63,6

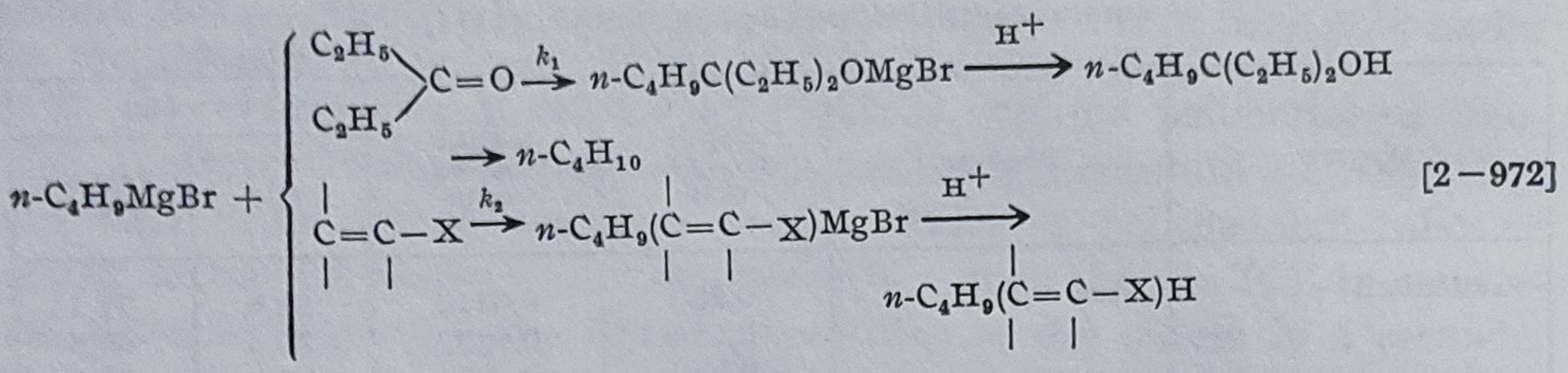
a — Catalizatorul s-a adăugat sub formă de soluţie toluenică

T. Tsuruta şi Y. Yasuda [1115] au urmărit prin reacţii competitive cu dietilcetona reactivităţile relative ale unor esteri acrilici şi metacrilici ca şi a altor monomeri, faţă de bromura de *n*-butil-magneziu. Ei au constatat că gruparea metilică suprimă reactivitatea esterilor acrilici în eter şi o măreşte în condiţii identice pe cea a acrilonitrilului.

O însemnată scădere a reactivităţii este determinată de gruparea β-metilică în nitrilul acidului crotonic în timp ce metilcrotonatul este mai puţin activ decît metacrilatul de metil. Substituenţii α şi β metilici în cetonele nesaturate se comportă asemănător cu esterii nesaturaţi. Dizolvanţii polari măresc în general reactivitatea compuşilor β-metilici în comparaţie cu cea a celor α-metilici. Caracterul homolitic sau heterolitic al reacţiilor Grignard este discutat cantitativ în termeni de reactivităţi relative pentru trei omologi ai compuşilor nesaturaţi (a celui nesubstituit, a celui α sau β substituit).

Reactivitatea relativă (k_2/k_1) a monomerilor carbonilici α, β nesaturaţi faţă de catalizatorul bromura de butil-magneziu s-a determinat, aşa cum

s-a menţionat, prin reacţie competitivă cu dietilcetonă; reacţiile decurg după T. Tsuruta şi Y. Yasuda [1115] conform schemei:



[2—972]

Reactivităţile de adiţie conjugată (k_c/k_1) au fost calculate prin multiplicarea reactivităţii k_2/k_1 cu fracţiunea compuşilor de adiţie conjugată [1114].

Datele obţinute pentru diferiţii monomeri în dizolvanţi ca eteretilic, *n*-hexan, THF sînt prezentate în tabela 162.

Reactivitatea relativă a unor monomeri polari faţă de bromura de butil magneziu la 20°C [1115]

Tabela 162

Monomerul (derivatul carbonilic)	Dizolvantul		
	Eter etilic	*n*-hexan	Tetrahidrofuran
$CH_2=CH-COOCH_3$	0,42 (0,37)	0,29 (0,28)	0,95 (0,85)
$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	0,096 (0,077)	0,07 (0,06)	0,18 (0,16)
$CH_3CH=CHCOOCH_3$	0,19 (0,055)	— (0,11)	0,23 (0,20)
$C_6H_5CH=CHCOOC_2H_5$	0,19 (0,17)	— —	0,16 (0,11)
$CH_3CH_2COOCH_3$	0,06 (0)	— (0)	— (0)
$CH_2=CHCOCH_3$	14,9 (14,9)	14,3 (14,3)	140 (110)
$CH_2=C(CH_3)COCH_3$	9,9 (9,9)	7,6 (7,6)	25 (17)
$CH_3CH=CHCOCH_3$	— (3,7)	— —	110 (16)
$C_6H_5CH=CHCOC_6H_5$	16,6 (16,6)	— —	170 —
$C_6H_5CH=CHCOCH_3$	21,5 (20)	— —	200 —
$CH_3CH_2COCH_3$	2,5 (0)	— (0)	2,5 (0)
$CH_2=CHCN$	0,11 (0,11)	— —	1,17 (1,17)
$CH_2=C(CH_3)CN$	0,23 (0,23)	— —	0,23 (0,23)
$CH_3CH=CHCN$	0,04 (0,04)	— —	0,15 (0,15)
$C_6H_5CH=CHCN$	0,70 (0,70)	— —	0,27 (0,27)
CH_3CH_2CN	0,01 (0)	— —	— (0)

Observaţie. Valorile din paranteză sînt k_2/k_1

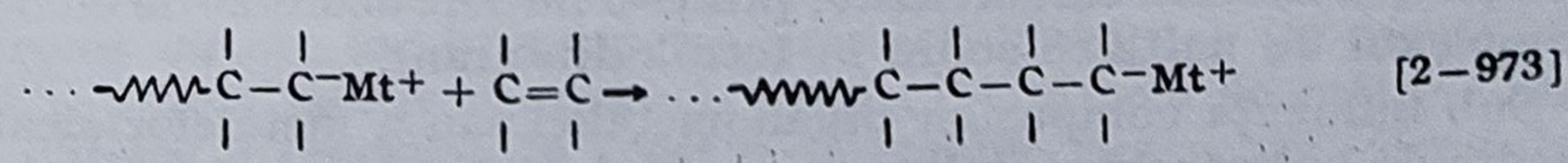
Formarea unor produse diferite la interacţiunea monomer polar-catalizator este importantă nu numai în legătură cu problema eficacităţii iniţierii polimerizării anionice. Un alt aspect interesant al acestui fenomen, constă în posibilitatea interacţiunii unor astfel de produse secundare cu centrii activi ai polimerizării. Asupra acestei situaţii a atras primul atenţia S. Bywater [1116] care a discutat influenţa posibilă a alcoxizilor, ce se formează în cursul reacţiei dintre metacrilat de metil şi alchilii metalici, asupra procesului de polimerizare.

Multe trăsături specifice ale unor procese ca polimerizarea monomerilor din seria acrilică în prezenţa compuşilor alchil-metalici, care deocamdată nu şi-au găsit o interpretare unică, este logic să fie date pe seama influenţei necontrolate a unor agenţi „neactivi" [1109]. Natura şi concentraţia acestora este determinată printre alţi factori de raportul monomer/catalizator care poate fi socotit una dintre cauzele — remarcată la polimerizarea monomerilor polari — ce schimbă ordinul reacţiei la trecerea de la un domeniu al concentraţiei la altul. Se menţionează influenţa asupra cineticii globale a procesului şi structurii polimerilor, a unor astfel de compuşi cărora le poate fi atribuit un rol identic cu cel al agenţilor capabili să întrerupă creşterea macroanionilor.

2.9.1.2. Creşterea lanţului

Printre reacţiile cunoscute de polimerizare anionică, creşterea macroanionilor liberi constituie un fenomen destul de rar. O astfel de reacţie este cea de polimerizare în amoniac lichid, mediu în care efectele de solvatare ale ionilor sînt deosebit de accentuate.

În solvenţi obişnuiţi utilizaţi ca medii pentru polimerizări anionice avem de a face cu molecule polarizate (în hidrocarburi) sau cu perechi de ioni (în eteri, tetrahidrofuran, etc.). Pentru unele cazuri de polimerizare în solvenţi organici polari, reacţia se bazează pe anionii liberi formaţi la echilibru. La majoritatea sistemelor anionice, reacţia de creştere poate fi astfel scrisă :



[2—973]

Spre deosebire de polimerizarea radicalică şi cea cationică, la astfel de sisteme, în fiecare stadiu de creştere iau naştere compuşi capabili să existe de sine stătător. De exemplu, în cazul polimerizării unor hidrocarburi nesaturate se formează derivaţi alchil-metalici cu diferite mase moleculare. Desfăşurarea reacţiei printr-o serie de compuşi intermediari stabili poate fi dovedită prin introducerea în sistem a unor agenţi de întrerupere a creşterii (apă, CO_2, etc.) urmată de studierea produselor de reacţie.

K. Ziegler [1117] a separat pe această cale intermediari de polimerizare pentru sistemul butadiena+butil-litiu, de forma :

$C_4H_9[C_4H_6]_nH$ în care n variază între 1 şi 6.

Prezenţa acestor intermediari denotă că polimerizarea decurge după schema :

$$C_4H_9Li + C_4H_6 \rightarrow C_4H_9[C_4H_6]^-Li^+$$
$$C_4H_9[C_4H_6]^-Li^+ + C_4H_6 \rightarrow C_4H_9[C_4H_6]_2^-Li^+ \text{ ş.a.m.d.} \qquad [2—974]$$

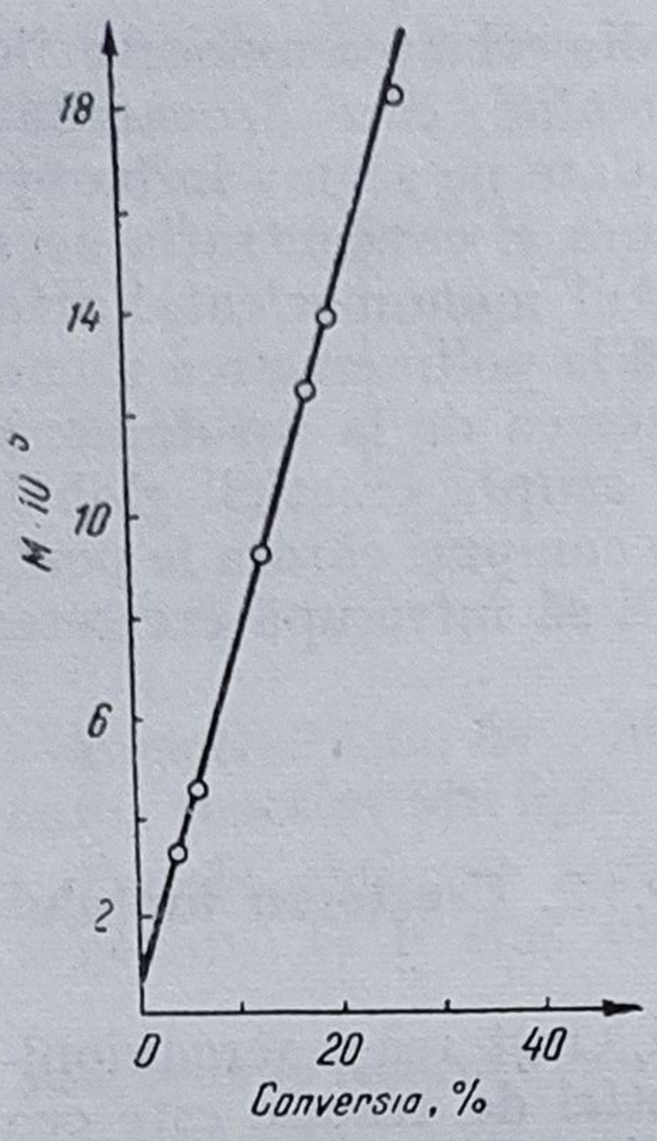


Fig. 156. Dependența masei moleculare a poliizoprenului de conversie în cazul polimerizării izoprenului cu butil-litiu în hexan [1118].

Nu s-a reuşit în orice sistem anionic să se fixeze pe această cale diferite reacţii ce au loc în etapa de creştere a lanţului ; din această cauză este foarte dificilă o limitare între procesele treptiforme şi cele înlănţuite-catalitice în care nu-i posibilă separarea de intermediari.

E evident că deosebirea dintre aceste noţiuni se face pur cantitativ. Ea priveşte diferenţele între valorile constantelor vitezelor de iniţiere şi creştere. Separarea unor produse intermediare este posibilă numai în sisteme în care constanta vitezei de creştere nu este prea mare.

Folosirea noţiunii de polimerizare catalitică la majoritatea sistemelor anionice nu-i indicată, deoarece aproape toţi iniţiatorii anionici se descompun ireversibil. Polimerizările anionice sînt considerate în modul cel mai corect drept reacţii înlănţuite, întrucît fiecare moleculă de iniţiator provoacă o serie întreagă de acte succesive de creştere.

Viteza acestei reacţii de creştere la polimerizarea anionică oscilează în limite foarte largi. Astfel se cunosc sisteme în care polimerizarea se dezvoltă şi încetează în cursul a cîtorva minute, iar uneori chiar în fracţiuni de minut. O astfel de comportare este caracteristică pentru monomeri tipic anionici ca nitroderivaţi, şi nitrili nesaturaţi sau pentru sisteme caracterizate printr-o iniţiere deosebit de eficientă (de ex: complexul de naftalen-sodiu în tetrahidrofuran).

Sub influenţa compuşilor organometalici sau a metalelor alcaline într-un mediu de hidrocarbură polimerizarea anionică decurge de regulă cu o viteză moderată. Viteza globală de polimerizare este complet comparabilă cu viteza reacţiilor obişnuite de polimerizare radicalică deşi procesul are un caracter cu totul diferit.

În cazul mecanismului radicalic creşterea fiecărei molecule necesită un timp măsurabil de la fracţiuni de secundă pînă la cîteva secunde. Acest interval de timp este cu totul suficient pentru ca lanţul în creştere (macroradicalul) să parcurgă toate stadiile intermediare. Creşterea macroanionilor în schimb, poate reclama durate de ordinul orelor, fapt ce se probează cu uşurinţă prin măsurarea maselor moleculare ale polimerilor sintetizaţi la diferite intervale de timp.

M. R o h a [1118] prezintă următoarea dependenţă a masei moleculare, de conversie, pentru cazul polimerizării izoprenului cu butil-litiu în hexan (fig. 156).

Timpul necesar la polimerizarea anionică pentru legarea unei molecule de monomer este adesea comparabil cu durata întregii creşteri a lanţului la polimerizarea radicalică.

Studiul polimerizării stirenului cu butil-litiu efectuat de către S. Bywater [1119] ca şi de M. Morton şi colab. [1120, 1121] în mediu de hidrocarbură a condus la obţinerea unor diagrame cinetice în formă de S (fig. 157). Acest lucru este caracteristic pentru procesele în care există o mică diferenţă între vitezele reacţiilor de iniţiere şi creştere.

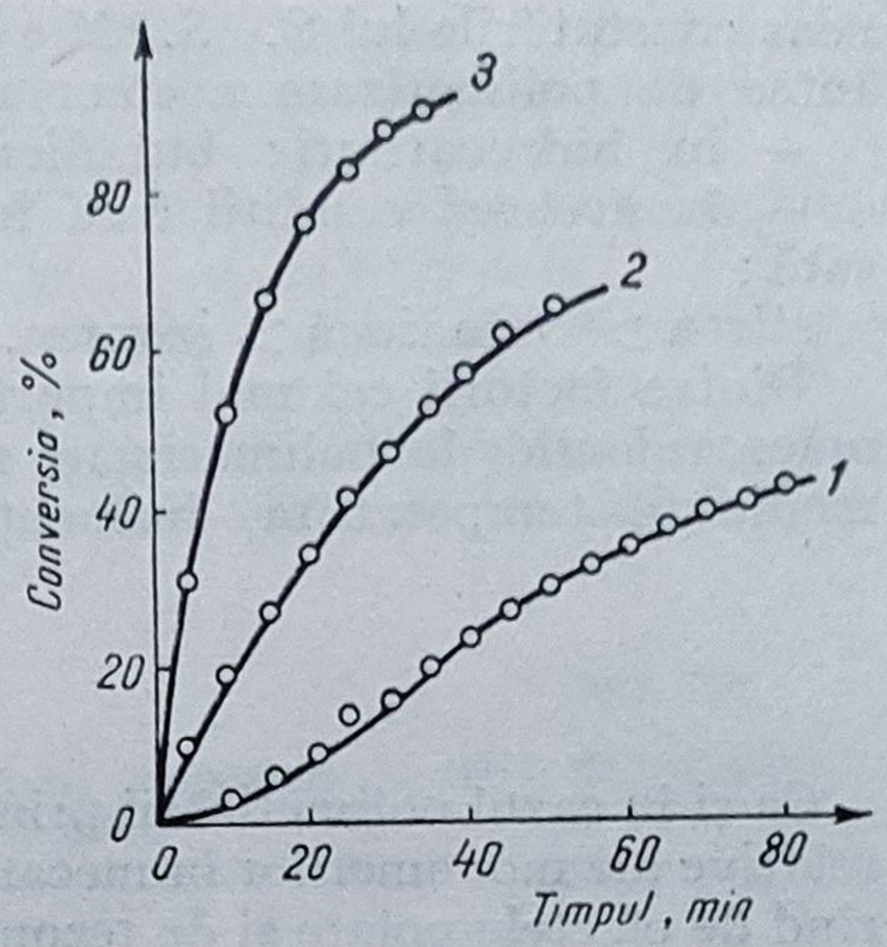


Fig. 157. Cinetica polimerizării stirenului (1) şi butadienei (2, 3) sub influenţa compuşilor alchil-litiu [1005]:

1 — etil-litiu în benzen, 0°C; *2* — butil-litiu, 50°C; *3* — butil-litiu în tetrahidrofuran, 0°C.

Momentul ce corespunde vitezei maxime poate fi apreciat la finele etapei de iniţiere; scăderea vitezei la sfîrşitul procesului se produce din cauza însemnatei micşorări a concentraţiei monomerului.

În cazul cînd $k_1/k_2 < 0$ este evidentă existenţa unei perioade de inducţie. Dacă cele două constante se deosebesc cu un ordin de mărime, iniţierea se va reflecta în curbele cinetice doar un timp foarte scurt, greu de sesizat cu actualele metode de studiu a cineticii polimerizării. Astfel la rapoarte $k_1/k_2 > 10$ ne putem aştepta ca toate moleculele de iniţiator să participe concomitent în procesul de iniţiere.

Pentru viteze de iniţiere relativ scurte, cînd viteza globală de polimerizare este o funcţie complexă de prima şi de cea de creştere, stabilirea dependenţei cinetice este legată de o serie de greutăţi şi necesită metode proprii.

Dacă în proces nu are loc întreruperea creşterii lanţurilor (se formează polimeri „vii"), putem relativ uşor preciza separat ordinele de mărime ale reacţiilor de iniţiere şi creştere; în acest scop trebuie cunoscută viteza de consumare a iniţiatorului sau apariţia lanţurilor crescătoare.

S. Bywater [1119] ca şi S. S. Medvedev şi colab. [1122] au determinat spectroscopic concentraţia centrilor activi în diferite polimerizări ionice. Astfel, primul a stabilit viteza reacţiei de iniţiere pentru sistemul stiren + butil-litiu + benzen prin creşterea intensităţii benzilor de absorbţie caracteristice carbanionului de stiren.

Datorită prezenţei unui cation asociat, mecanismul creşterii într-o reacţie de polimerizare anionică este mult mai complicat decît cel specific polimerizării prin intermediul radicalilor liberi.

Spre deosebire de aceasta din urmă, în cazul polimerizării anionice este pregnantă influenţa solventului; de asemenea corelaţia viteză-temperatură este destul de complexă din cauza faptului că etapa de creştere poate consta din două sau mai multe reacţii discrete, avînd fiecare propria sa energie de activare.

Efectele de rezonanţă, polare şi sterice pot cauza variaţii sensibile ale constantei vitezei de creştere (k_2) în timp ce influenţa solventului poate umbri complet pe cea a substituenţilor. Foarte edificatoare sînt în acest

sens constatările lui S. S. Medvedev şi colab. [1123], privind capacitatea de polimerizare a unor monomeri cu alchil-Li:

— în hidrocarburi: butadienă > izopren > stiren;

— în aceleaşi condiţii însă în tetrahidrofuran ordinea e parţial inversată:

stiren > butadienă > izopren.

Dintre factorii cei mai importanţi cu influenţă efectivă asupra creşterii macroanionilor la polimerizare, reţinem reactivitatea monomerului, natura mediului, temperatura, influenţa contraionului, efectul penultim.

2.9.1.2.1. Reactivitatea monomerului

Ca şi în cazul polimerizării prin intermediul radicalilor liberi, reactivităţile relative ale monomerilor în mecanismele anionice sînt determinate, în primul rînd de efectele polare şi de rezonanţă. În acest caz, substituienţii electron-donori vor influenţa defavorabil viteza reacţiei de adiţie la centrii activi anionici în timp ce cei electrofili o vor favoriza.

Cercetările întreprinse de către W. C. E. Higginson şi N. S. Wooding [1003] privind reactivitatea unor monomeri vinilici în cazul iniţierii cu anioni amidici în eter sau amoniac lichid au condus la următoarea serie: acrilonitril > metacrilat de metil > stiren > butadienă.

G. M. Burnett [1124] stabileşte aproximativ aceeaşi ordine a reactivităţilor în reacţii de copolimerizare: acrilonitril > metacrilonitril > > acrilat de metil > metacrilat de metil > stiren.

Din aceste serii rezultă evident că substituienţii metilici în poziţia α determină o scădere a capacităţii de polimerizare; efectul negativ al grupelor metil şi metoxil a fost verificat prin măsurători de constante absolute ale vitezei reacţiei de creştere anionică, folosind tehnici bazate pe curgere rapidă prin capilare [1006, 1124]. Datele sînt prezentate în tabela 163.

Tabela 163

Constantele absolute ale vitezei de creştere[a] a unor monomeri vinilici

Monomer	k_2 $l/mol^{-1}s^{-1}$
α-Metilstiren[b]	2,5
p-Metoxistiren	52
o-Metilstiren	170
p-*t*-Butil-stiren	220
p-Metilstiren	210
stiren	950
1-Vinilnaftalen	850
2-Vinilpiridină	7 300
4-Vinilpiridină	3 500

a — În tetrahidrofuran la 25°C, contraion Na^+ [1124]

b — [1006]

Analizînd tabelul se constată că grupele metil şi metoxil în poziţiile α, *o*, sau *p* în cazul monomerilor derivaţi ai stirenului micşorează substanţial valoarea k_2.

Efectele de rezonanţă şi polar sînt clar evidenţiate la compararea reactivităţilor relative ale 2- şi 4-vinilpiridinei între ele şi cu stirenul.

Este de aşteptat ca nucleul piridinic să se comporte ca un electrofil mai puternic decît cel fenilic.

Cu ajutorul metodelor bazate pe curgere şi într-o oarecare măsură pe cea dilatometrică s-au determinat vitezele de creştere ale unor carbanioni prin reacţie cu monomeri (tabela 164).

Tabela 164

Constantele de creştere a lanţului pentru diferiţi monomeri în THF la 25°C
[RNa] = 3 × 10^{-3} mol/l

Monomerul	k_2, 1/mol^{-1} s^{-1}	Bibliografia
2-Vinilpiridină	4 000	[1125]
4-Vinilpiridină	3 500	[1125]
Stiren	550	[1126]
1-Vinilnaftalen	500	[1127]
2-Vinilnaftalen	300	[1127]
Butadienă[a])	10,3	[1128, 1129]
Vinilmezitilen[b])	0,34	[1006]
Izopren[c])	0,14	[1120]

a — găsit prin extrapolare
b — contraion K^+
c — contraion Li^+; 30°C.

Spre deosebire de dilatometrie metodele bazate pe curgere permit măsurarea directă a aşa numitelor constante de creştere încrucişată, adică a constantelor de viteză a actelor elementare de adiţie a unui monomer (B) la carbanioni crescători dintr-un alt monomer (A)

$$\sim\!\!\sim A^- + B \xrightarrow{k_{AB}} \sim\!\!\sim AB^-$$

În acest scop M. S z w a r c şi colab. [1125, 1126] au amestecat în camera sau capilara sistemului curgător soluţia polimerului „viu" (poli-A) cu cea a monomerului B astfel încît concentraţia acestuia din urmă să rămînă inferioară celeia a centrilor activi formaţi din polimerul „viu".

Această metodă de determinare a lui k_{AB} spre deosebire de cea bazată pe calcul în baza compoziţiei copolimerului [1130] este mai simplă şi lasă să se aprecieze direct unele influenţe ca de exemplu cea a efectului penultim.

Studiul vitezei creşterii încrucişate permite să se compare activitatea diferiţilor carbanioni faţă cu un anumit monomer (tabela 165) sau a diferiţilor monomeri faţă de un carbanion (tabela 166).

Tabela 165

Constantele vitezei de adiție a stirenului la diferiți carbanioni (aceleași condiții ca în tabela 164)

Carbanioni	k_{AB} $l \times mol^{-1} s^{-1}$	Bibliografie
p-Metilstiren	1 150	[1006]
p-Metoxistiren	1 100	[1006]
Stiren	550	[1006]
α-Metilstiren	500	[1006]
Vinilmezitilen	77	[1006]
1-Vinilnaftalen	29,9	[1127]
1,1-Difeniletilenă	1	[1126]
2-Vinilpiridină	~1	[1125]
Antracen	< 0,01	[1129]

Tabela 166

Constantele de viteză pentru adiția diferiților monomeri la carbanionul de stiren (condiții identice ca în tabela 164)

Monomer	k_{AB} $l \times mol^{-1} s^{-1}$	Bibliografia
4-și 2-Vinilpiridina	>50 000	[1006, 1125]
p-Clorstiren	23 000	[1006]
1-Vinilnaftalen	8 000	[1127]
1,1-Difeniletilena	2 400	[1006]
p-Florstiren	1 800	[1006]
4-Vinilbifenil	1 700	[1006]
Antracen	$10^2 - 10^3$	[1129]
Stiren	500	[1126]
o-Metilstiren	530	[1006]
p-Metilstiren	180	[1126]
2,4-Dimetilstiren	160	[1126]
p-Terț-butilstiren	110	[1006]
p-Metoxistiren	50	[1006]
α-Metilstiren	26	[1006]
p-Metilstiren	18	[1006]
Vinilmezitilen	1	[1006]

În baza datelor tabelelor 165, 166 se poate trage concluzia că deosebirile reactivităților monomerilor și a carbanionilor corespunzători se verifică bine în cazul polimerizării radicalice [1134]. Carbanionii monomerilor activi (în polimerizarea radicalică) sînt mai puțin eficienți.

Seria monomerilor activi la homopolimerizare (tabela 164) este apropiată de cea a activității monomerilor față de carbanioni (tabela 166), însă nu și de cea a carbanionilor (tabela 165), deși în unele cazuri (antracen, 1,1-difenil-etilenă vinilnaftalen) se manifestă fără îndoială influența factorilor sterici.

Prin urmare viteza de creștere este determinată de activitatea mono-

merului şi nu de cea a carbanionului [1006, 1126]. Această comportare constituie una dintre deosebirile esenţiale dintre polimerizarea ionică şi cea radicalică în care rolul hotărîtor îl are activitatea radicalului [1131].

2.9.1.2.2. Influenţa mediului

Într-o serie de lucrări [1012, 1132] se subliniază creşterea însemnată a vitezei de polimerizare anionică la adaosul unor solvenţi nucleofili.

S. S. Medvedev şi colab. [1133] au obţinut o serie de date edificatoare (tabela 167) privind influenţa deosebită a adaosurilor de tetrahidrofuran asupra vitezii de creştere în cazul polimerizării butadienei în cumen (contraion K^+, —50°C).

Tabela 167

Influenţa adaosurilor de tetrahidrofuran asupra valorilor k_2 la polimerizarea butadienei în cumen [1133]

Concentraţia THF Volume %	k_2; $1 \times mol^{-1} \times s^{-1}$
0	0,0002
2,7	0.004
4,7	0,006
15,5	0,055
44	0,8

O serie de cercetări din ultimii ani [1134—1137] subliniază următoarea observaţie: *dacă la polimerizarea cationică mediul influenţează în special prin proprietăţile sale dielectrice* (neţinînd seama de activitatea ca agent de transfer sau cocatalizator), *în cea anionică contează mai ales capacitatea solventului de a solvata contraionii*. Această constatare rezultă clar din datele tabelei 168 în care se compară capacitatea de solvatare specifică diferiţilor solvenţi în cazul polimerizării stirenului. Această capacitate a fost apreciată prin măsurarea transformării difenilului în radicali-ioni în urma reacţiei cu Na metalic. Constanta dielectrică a solvenţilor experimentaţi este cuprinsă între 4—6 [1136].

Tabela 168

Influenţa capacităţii de solvatare a solventului asupra vitezei de polimerizare a stirenului (contraion Na^+) [1134, 1144]

Solventul	Măsura trecerii difenilului în ion-radical	Polimerizarea		
		k_2 $1 \times mol^{-1}\ s^{-1}$	Temp., °C	Energia de activare, kcal/mol
Dioxan	4	2	11	9
Tetrahidropiran	9	20	5	—
Tetrahidrofuran	42	180	2	4,67
Eterul dimetilic al dietilenglicolului	100	360	2	—

Se remarcă din tabela 168 o creștere însemnată a activității catenelor crescătoare cu mărirea capacității de solvatare a solventului; trebuie de avut în vedere că în unele cazuri valoarea acestei creșteri depinde substanțial de natura metalului alcalin. Așa cum remarcă S. S. Medvedev și colab. [1132] în astfel de cazuri energia de activare scade.

O situație puțin aparte este numai cea a polimerizării în mediul de hidrocarburi, cu inițiatori organo-metalici. Deși pentru acest caz introducerea solvenților electronodonori mărește viteza globală a procesului [1012, 1013, 1132], unii cercetători condiționează fenomenul numai de regimul de creștere a numărului total de centrii activi, urmare a desfacerii asociațiilor, indicînd că reactivitatea reală a centrilor activi scade în astfel de situații.

H. Sinn și C. Lundborg [1138] stabilesc cantitativ fracțiunea de centri activi neasociați, indicînd că la temperatura de 20 °C, k_2 — în cazul polimerizării izoprenului sub influența butil-litiu în heptan este 0,65 1 × × $mol^{-1}s^{-1}$ pe cînd în eter etilic de numai 0,03 1 × $mol^{-1}s^{-1}$.

B. L. Erusalimski și colab. [1139] au constatat creșterea substanțială a eficacității reacției de polimerizare anionică a acrilonitrilului în mediu de toluen, în prezența unor cantități catalitice de dimetilformamidă.

În figura 158 se prezintă dependența vitezei de polimerizare, în sistemul acrilonitril + triizobutil-iod-magneziu + dimetilformamidă, de raportul dimetilformamidă/magneziu.

V. Dimonie observă într-o lucrare recentă [1140] că adaosurile cu un caracter slab electronodonor (eter etilic) nu influențează polimerizarea acrilonitrilului în mediul unor solvenți aromatici ca toluen, xilen; dimpotrivă electronodonori puternici ca tetrahidrofuran adăugați chiar în cantități foarte mici afectează sensibil viteza de polimerizare, randamentul în produs macromolecular și masa sa moleculară. În baza datelor proprii și a celor din literatură privind influența dimetilformamidei și dimetilsulfoxidului se trag concluzii asupra modului în care adaosurile electronodonore participă la stabilizarea centrilor activi.

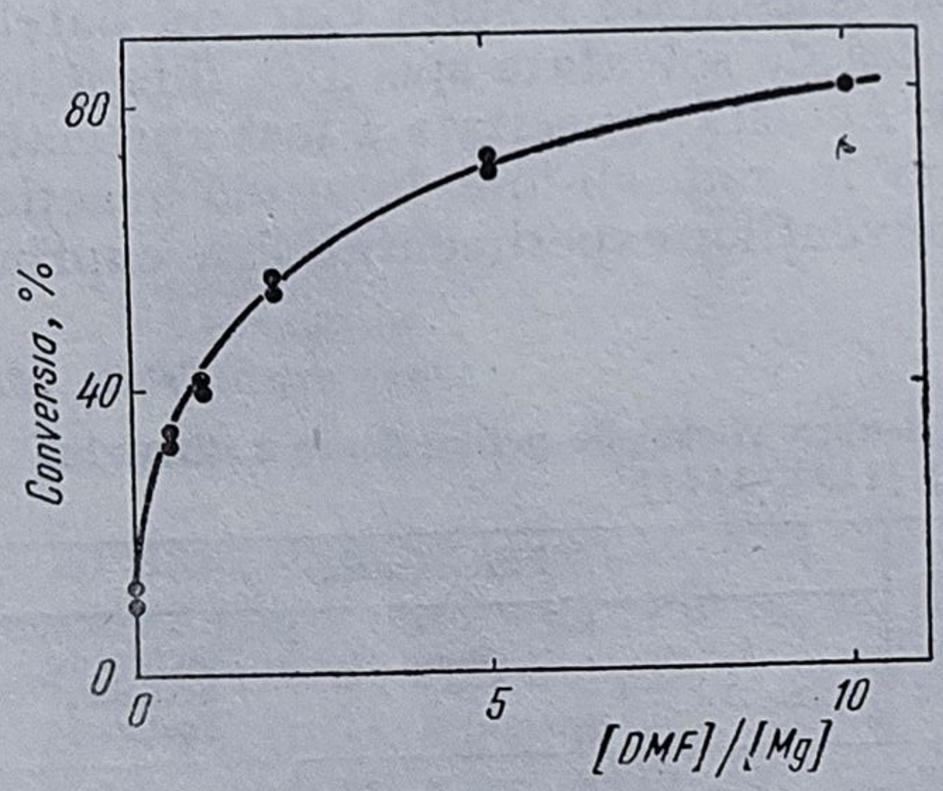


Fig. 158. Variația vitezei de polimerizare în sistemul acrilonitril-$(C_4H_9)_3Mg_2I$-dimetilformamidă, cu raportul dimetilformamidă-Mg. Durata 5 min.; concentrația în mol/l monomer 1,5, catalizator 0,01 [1139].

M. Morton și colab. [1120] menționează că la polimerizarea izoprenului sub acțiunea catalizatorilor alchil-litiu la temperatura de

30 °C, $k_2 = 5{,}0$ 1 × $mol^{-1} \times s^{-1}$ în hexan

și 0,14 1 × $mol^{-1}\,s^{-1}$ în tetrahidrofuran.

S. Bywater și D. J. Worsfold [1141] au efectuat studii cinetice de polimerizare a stirenului cu butil-litiu în prezența unor adaosuri de tetrahidrofuran (fig. 159).

Diagramele obținute prezintă un maxim evident; viteza de polimerizare

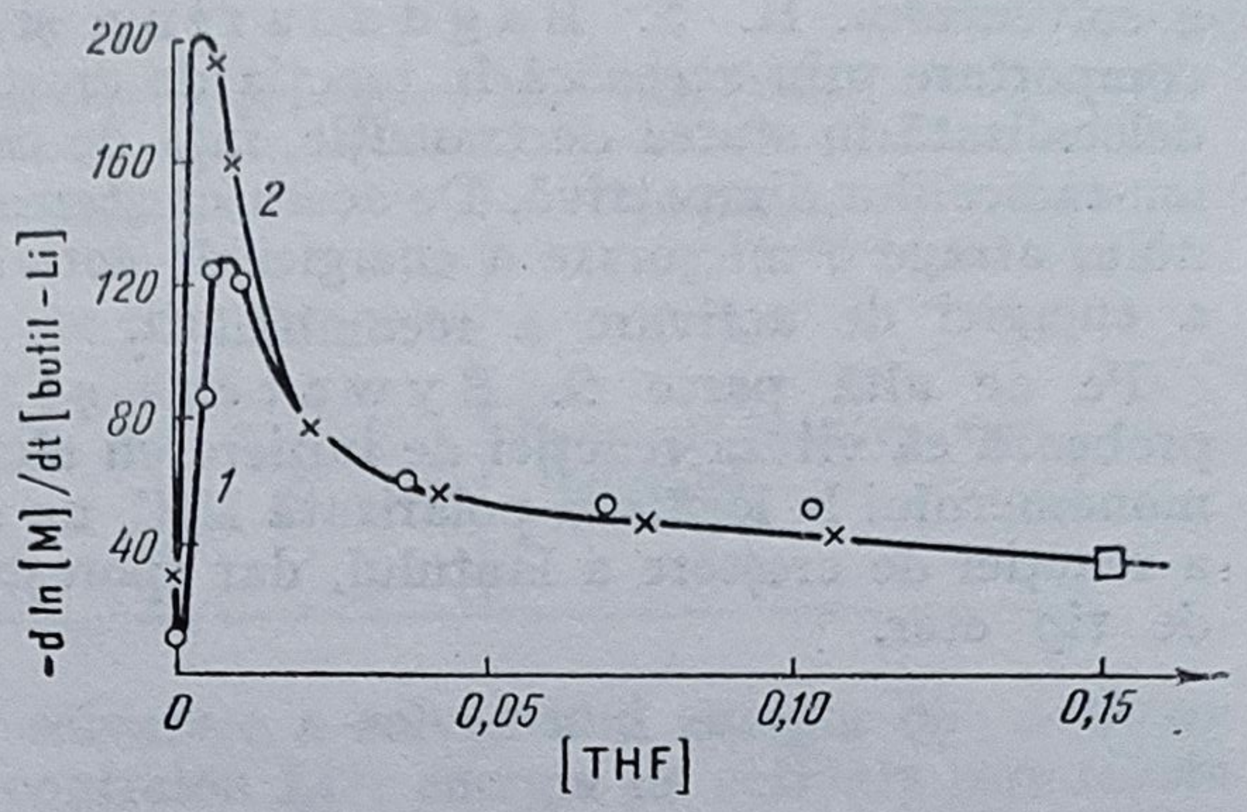
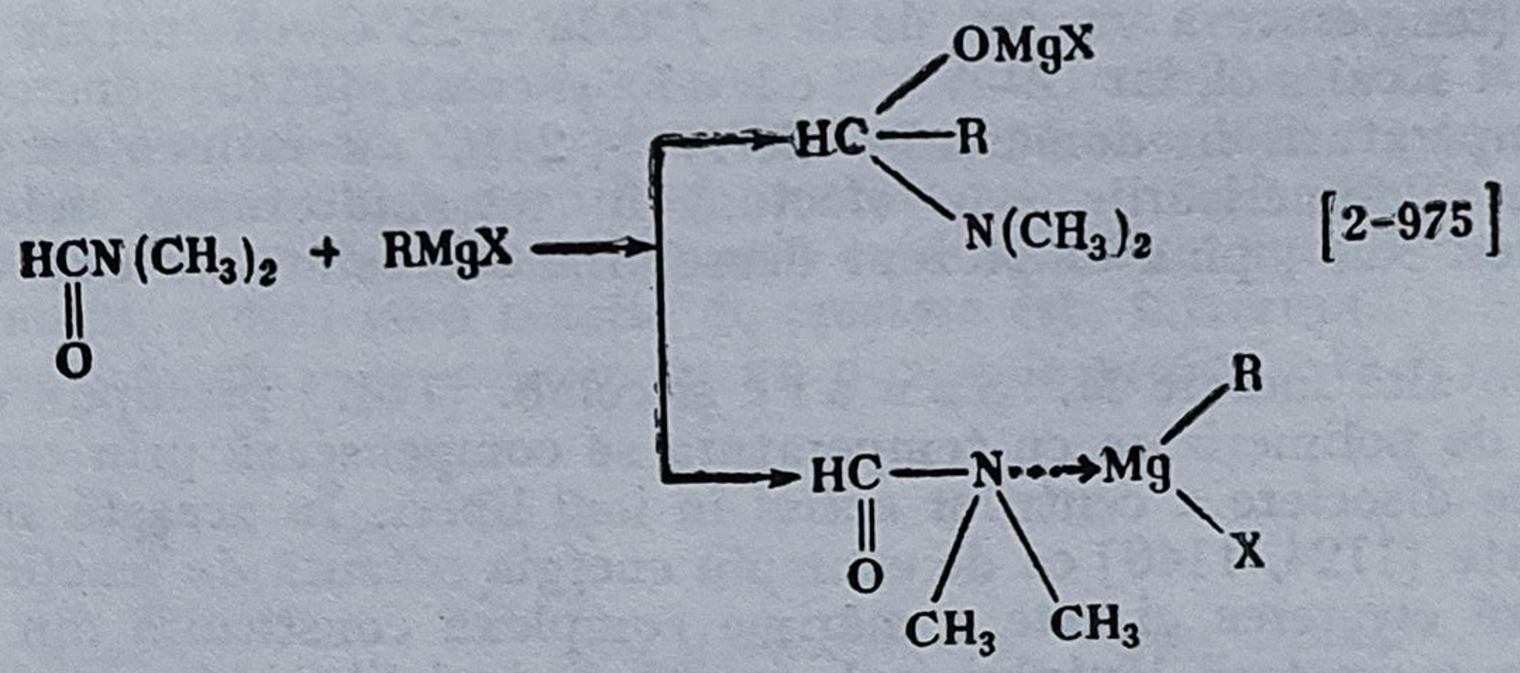


Fig. 159. Influenţa adaosului de tetrahidrofuran (THF) la polimerizarea stirenului [1141].
1 — o-butil-litiu = $9{,}96 \cdot 10^{-3}$ – $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ moli; *2* — x-butil-litiu = $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ – $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ moli.

în prezenţa a 0,15 moli tetrahidrofuran este mai mare în comparaţie cu cea în benzen, nu însă într-o astfel de măsură cum ar fi de aşteptat în urma creşterii numărului de centrii activi; se explică această constatare prin faptul că la adăugarea unor cantităţi mici de tetrahidrofuran, centri organo-litici trec la început în complecşi neasociaţi puternic activi de compoziţie Li-THF iar la cantităţi mari de tetrahidrofuran în Li-2THF slab activi.

Efectul diferitelor adaosuri este legat deci de raportul dintre complecşii de diferite activităţi formaţi cu sistemul catalitic.

Astfel de complecşi coordinativi semnalează şi B. L. Erusalimski [1139]; ei se formează prin adiţia RMgX la gruparea carbonilică a dimetilformamidei:



Spre deosebire de viteza de creştere, cea a iniţierii ion-radicalice scade o dată cu creşterea capacităţii de solvatare a mediului.

F. M. Brower şi colab. [1142] ca şi H. S. Bagdasarian şi colab. [1143], au dovedit modificarea în sens diferit a valorilor constantelor vitezelor de iniţiere şi creştere cu schimbarea capacităţii de solvatare

a solventului. H. S. Bagdasarian şi colab. [1143] explică această comportare prin aceea că în reacţia de creştere sarcina anionului este mai delocalizată în starea de tranziţie, faţă de cea iniţială, iar la recombinarea ion-radicalilor dimpotrivă. De aceea creşterea gradului de solvatare a cationului atrage o micşorare a energiei de activare a propagării şi o majorare a energiei de activare a recombinării.

Pe de altă parte S. Bywater şi D. J. Worsfold [1141] probează că viteza reacţiei de iniţiere cu alchil-metale, constînd în fixarea monomerului la legătura polarizată MtC, nu se deosebeşte principial de cea a reacţiei de creştere a lanţului, dar sporeşte la adăugarea unor solvenţi de tip eter.

2.9.1.2.3 Influenţa temperaturii

Cunoştinţele actuale privind influenţa temperaturii asupra polimerizării ionice sînt puţin numeroase şi în general contradictorii; majoritatea datelor se referă doar la stiren.

Astfel, H. S. Bagdasarian şi A. I. Nepomniaşii [1145] studiind polimerizarea stirenului în domeniul temperaturilor —78 ... + 24°C au obţinut următoarea dependenţă a vitezei de creştere de temperatură:

$$k_2 = 1{,}0 \times 10^6 \cdot e^{-\frac{4670}{RT}}.$$

Pe de altă parte M. Szwarc şi colab. [1126] stabilesc pentru acelaşi proces (temperatura variind de la —7°C la +25°C) că energia de activare este de 1 Kcal/mol, iar G. V. Schulz şi colab. [1146] constată că variaţia temperaturii în domeniul —28 ... +24°C nu influenţează viteza de creştere. Polimerizările s-au efectuat în tetrahidrofuran, folosind drept contraion Na^+; pînă în prezent deosebirile semnalate nu sînt încă clarificate.

Într-o altă lucrare M. Szwarc şi colab. [1147] presupun că scăderea vitezei de polimerizare cu temperatura se compensează prin creşterea gradului de disociere a centrilor activi în ioni liberi. În această situaţie, cele observate [1124, 1146] ca de exemplu energia scăzută de reacţie, nu caracterizează creşterea ci este o mărime complexă constituită din energia de activare a creşterii lanţului (sub formă de ioni liberi şi perechi ionice) şi căldura de disociere a perechilor ionice.

Datele lui H. S. Bagdasarian şi A. I. Nepomniaşii [1145] obţinute la concentraţii ceva mai mari ale centrilor activi, definesc evident creşterea lanţurilor sub forma perechilor de ioni.

În cazul polimerizării altor monomeri în tetrahidrofuran s-au obţinut pentru energia de activare a creşterii lanţurilor valorile din tabela 169.

Tabela 169

Valorile energiilor de activare a creşterii lanţurilor [1144]

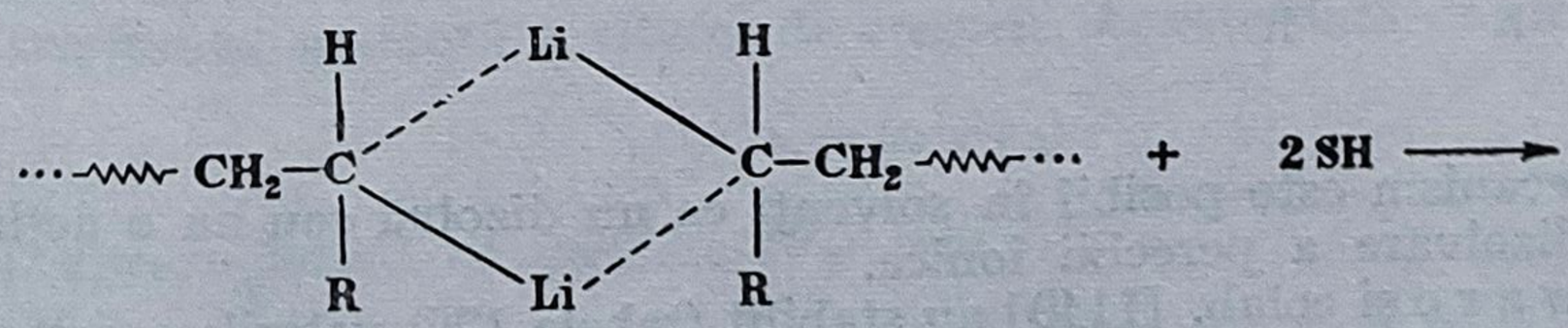
Monomerul	Energia de activare, kcal/mol	Natura contraionului
α-Metil stiren	2—3	Na^+
Butadienă	4,5—6,1	În funcţie de natura contraionului
Izopren	6,8	Li^+

Cu scăderea capacităţii de solvatare a solventului energia de activare creşte. În hidrocarburi, cu contraion Li^+, energia de activare este foarte mare ; ea este legată de efectul termic ridicat de asociere a centrilor activi [1120, 1132].

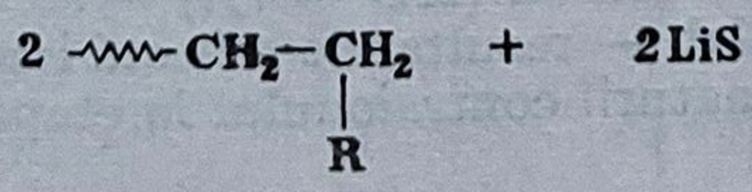
2.9.1.2.4. Influenţa contraionului

Separarea contraionului de grupa finală carbanionică a lanţului crescător constituie factorul primar în determinarea vitezei echilibrului şi stereochimiei reacţiei de creştere. În cazul legăturilor carbon-metal capabile de ionizare, cum este C—Li, gradul de ionizare poate fi controlat cu excepţia sistemelor avînd solvenţi foarte activi. Pentru legăturile fără caracter covalent, $\left(\text{de ex. legătura} \diagdown\!\!\diagup C-K\right)$ gradul de disociere este controlabil.

Un alt factor fizic important, strîns legat de gradul de separare a grupei terminale e interacţiunea dintre două sau mai multe molecule organo-metalice în soluţie. După cum s-a arătat mai sus, compuşii organo-litici cu masă moleculară redusă formează în solvenţi nepolari, complecşi. În mod asemănător gruparea finală organo-litică a unui polimer activ poate asocia o altă grupare terminală a unui lanţ crescător sau o moleculă de catalizator. Existenţa acestui tip de asociere este evidenţiată de micşorarea viscozităţii sistemului, atunci cînd reacţia de creştere este întreruptă prin distrugerea grupelor finale organo-litice cu un donor de proton SH [1123, 1138, 1148] :

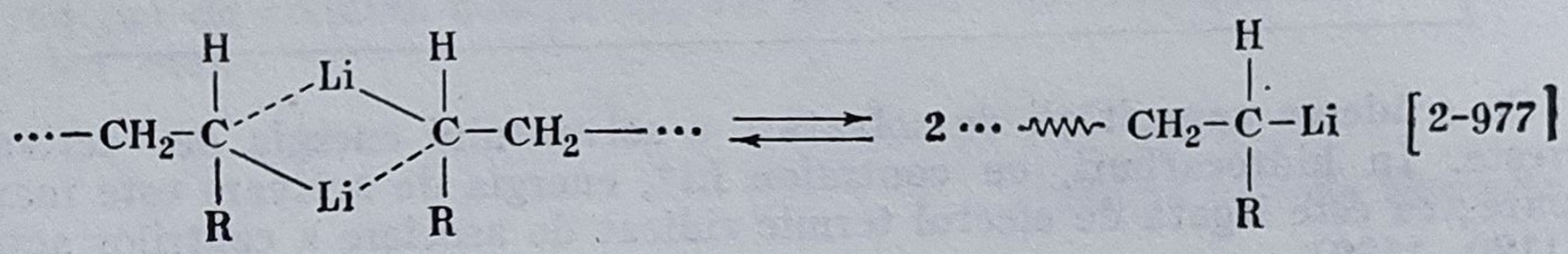


[2–976]



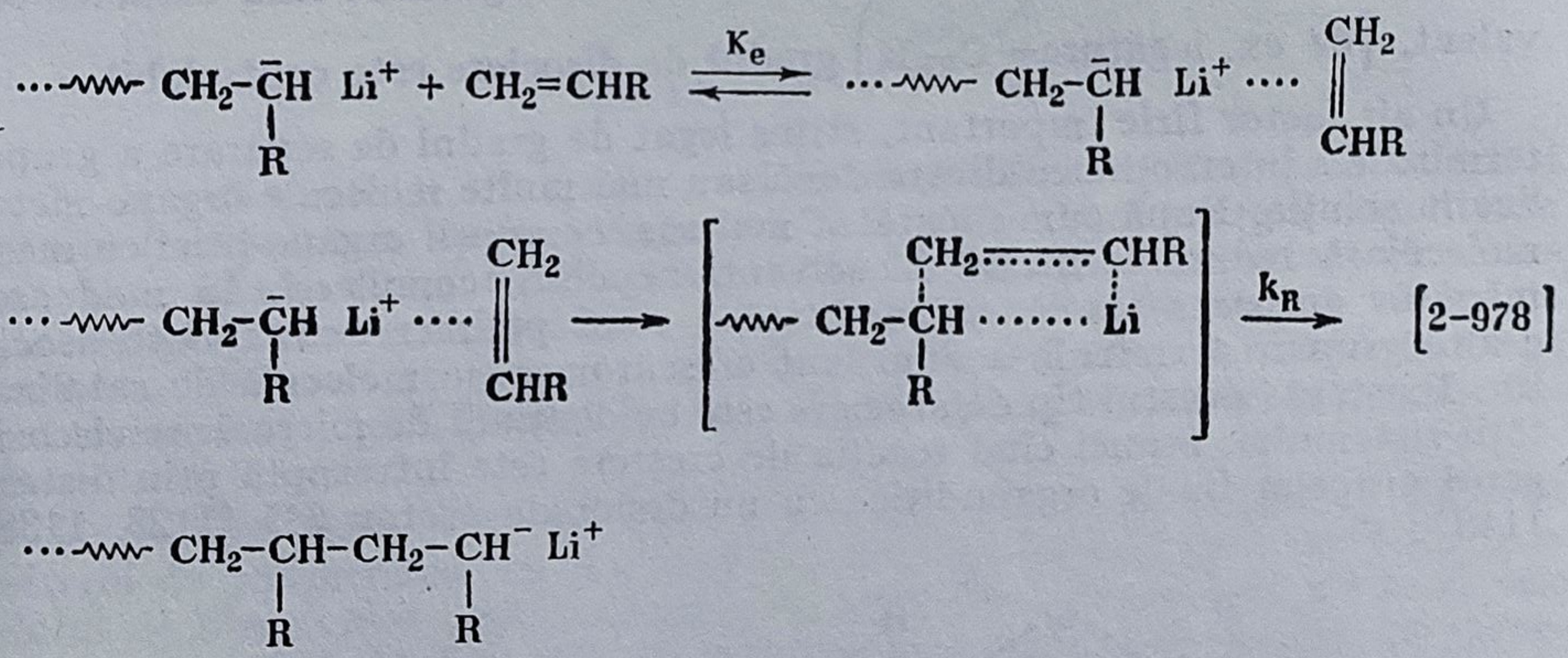
Ca şi în cazul asocierii moleculelor de iniţiator, se consideră că reactivitatea grupei finale a lanţului crescător — în cazul cînd e asociată — este ori foarte scăzută, ori chiar nulă. Prin urmare, orice factor ce afectează constanta de echilibru a complexului asociat influenţează de asemenea viteza reacţiei de creştere. Printre aceştia menţionăm: natura contraionului, concentraţia în grupe finale sau a catalizatorului, cantitatea de solvent polar (ca bazele L e w i s capabile de a complexa cationul), temperatura.

Echilibrul complexului asociat este de forma:



[2-977]

În solvenţii puternic polari, ca amoniacul lichid, natura contraionului nu are un efect însemnat asupra vitezei de creştere, iar în solvenţii cu o tendinţă de coordinare slabă, gruparea terminală şi cationul pot exista ca o pereche ionică total sau parţial dizolvată. Cationul poate forma în reacţia de creştere un complex π cu o moleculă de monomer, pe care în această situaţie o activează sau îi dirijează poziţia:



[2-978]

Acest mecanism este posibil în solvenţi ce nu dizolvă sau au o acţiune slabă de dizolvare a perechii ionice.

M. S z w a r c şi colab. [1149] au stabilit (tabela 170) valorile constantelor k_2 la polimerizarea stirenului în tetrahidrofuran ($KD = 7{,}4$) — solvent bun — şi în dioxan ($KD = 2{,}2$) — solvent slab — rezultatele reflectă importanţa deosebită a naturii solventului şi a naturii contraionului în etapa de creştere a macroanionilor.

Tabela 170

Efectele solventului şi contraionului asupra constantei vitezei de creştere la polimerizarea stirenului [1149]*a)*

Contraionul	k_2 1 × mol^{-1} × s^{-1}		
	în tetrahidorfuran*b)*		în dioxan
Li+	160	(2,2)	0,94
Na+	80	(1,5)	3,4
K+	60—80	(0,8)	19,8
Rb+	50—80	(0,1)	21,5
Cs+	22	(0,02)	24,5
Anion liber	65 000		

a) La 25°C
b) În paranteze s-au trecut constantele de disociere $Ke \times 10^7 M$ la 25°C.

Rezultă deci că gruparea terminală anionică este de 400 de ori mai reactivă decît cea mai reactivă pereche de ioni (în THF). Efectele cationului asupra vitezei de creştere (k_2) sînt inverse în cazul dioxanului şi tetrahidrofuranului.

Grupările terminale ale polistirenului în mediu de dioxan se află sub formă de perechi ionice, mai slab reactive ca în tetrahidrofuran.

Aşa cum se indică prin constantele de disociere (K_e), concentraţia în grupe ionice libere în mediu de tetrahidrofuran este mică.

Solvatarea contraionului măreşte foarte mult reactivitatea grupelor finale. În acest sens Li, care este cel mai puternic solvatatat, formează perechea ionică cea mai reactivă.

În dioxan, unde nu se produce vreo solvatare, cea mai reactivă pereche ionică este cea cu energie de interacţiune (coulombiană) între anion şi cation redusă, anume cesiu.

În cazul cînd creşterea macroanionilor este însoţită de formarea unui complex π, reacţia globală (conform schemei de mai sus) trebuie să prezinte cel puţin două etape:

— formarea complexului caracterizată prin constanta de echilibru *Ke*, şi

— inserţia monomerului în complex, caracterizată prin constanta de viteză k_R.

Constanta aparentă a vitezei de creştere, k_2 este dată de produsul

$$k_2 = Ke \times k_R. \qquad [2-979]$$

iar viteza globală de creştere (V_2) este:

$$V_2 = k_2[P^-][M] = k_R[P^-M]. \qquad [2-980]$$

$$K_e = \frac{[P^-M]}{[P^-][M]}. \qquad [2-981]$$

[P⁻] este concentraţia grupelor terminale active ale macroanionilor.
[P⁻M] — concentraţia grupelor terminale π complexate cu monomerul.
[M] este concentraţia monomerului.
S-a constatat totodată că energia aparentă de creştere ΔE_2 are valoarea :

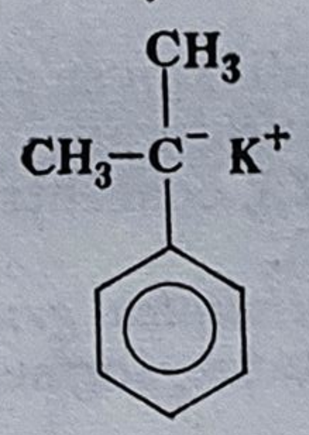
$$\Delta E_2 = \Delta E_R - \Delta H_C, \qquad [2-982]$$

în care :
ΔE_R este energia de activare corespunzătoare reacţiei de inserţie ;
ΔH_C — căldura de formare a complexului.

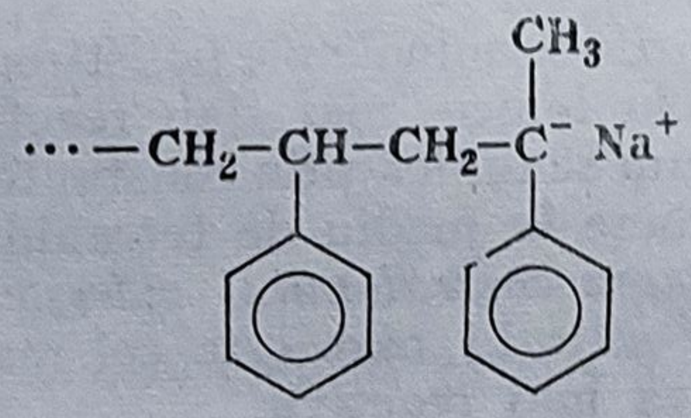
2.9.1.2.5. Efectul penultim

Influenţa unităţilor din vecinătatea capătului asupra activităţii extremităţii lanţului crescător s-a remarcat de mult, totuşi recent, folosind sistemele bazate pe „polimeri vii" s-a reuşit să se stabilească cantitativ această influenţă.

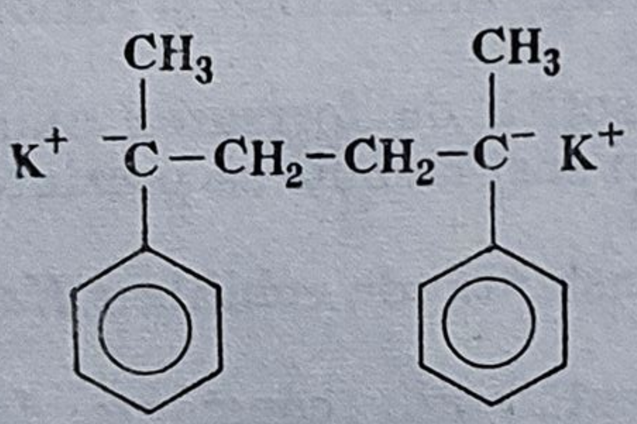
M. S z w a r c şi colab. [1150] plecînd de la α-metilstiren au sintetizat o serie de compuşi model ($I-V$) avînd fiecare la capătul activ un carbanion care nu se deosebeşte din punct de vedere structural de unitatea precedentă :



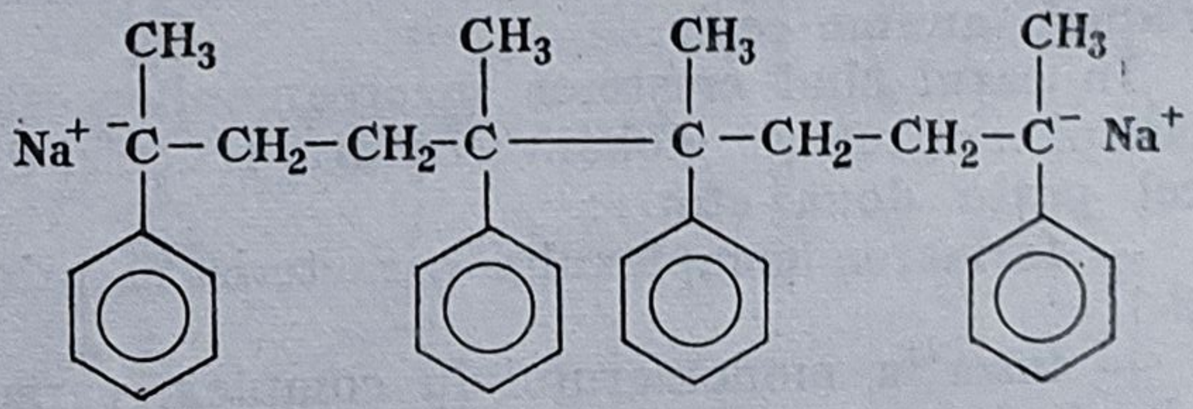
I



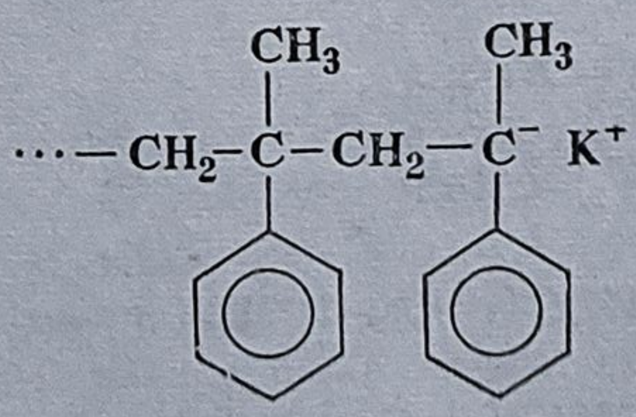
II



III



IV



V

[2-983]

Tabela 171

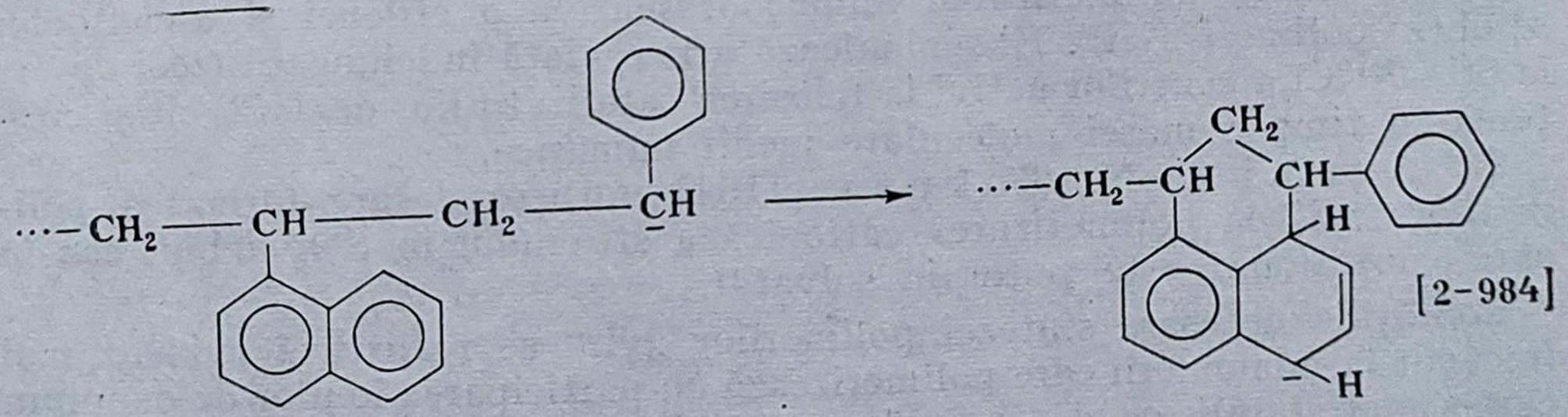
Dependenţa vitezei de adiţie a stirenului la carbanionul de α-metil-stiren, de structura unităţii penultime (In tetrahidrofuran la 25°C)[1150]

Structura carbanionului	k_{AB} $1 \times mol^{-1} s^{-1}$
I	$3 \times 10^3 - 4 \times 10^2$
II	1 700
III	1 200
IV	500
V	140

Datele din tabela 171 obţinute de ei reflectă clar modul cum creşterea împiedicărilor sterice în unităţile ce preced carbanionul, micşorează activitatea acestuia.

Într-o altă lucrare M. S z w a r c şi colab. [1125] arată că activitatea anionului de vinilpiridină creşte într-o măsură accentuată dacă este precedat de un mer diferit cum ar fi stiren sau derivaţii săi ; într-o astfel de situaţie valoarea lui k_{AB} se măreşte (la 25 °C în tetrahidrofuran) de la 4 000 la 30 000 $1 \times mol^{-1} s^{-1}$. Acest fapt demonstrează că în polivinilpiridină activitatea carbanionului este redusă datorită unei influenţe puternice electronoacceptoare a unităţilor piridinice precedente. S-a constatat de asemenea faptul că activitatea carbanionului stirenic scade de circa 300 ori (la $2\,1 \times mol^{-1} s^{-1}$) dacă este precedat de o unitate de vinilpiridină. Se presupune chiar posibilitatea formării [1130] unui complex intramolecular de transfer al sarcinii între carbanionul stirenic şi gruparea naftalenică.

S. S. M e d v e d e v şi colab. [1151] cred că nu este mai puţin probabilă reprezentarea prin legarea carbanionului la nucleul naftalenic, aşa precum s-a constatat în cazul hidrocarburilor aromatice condensate :



[2-984]

În acest caz valoarea constantei vitezei reacţiei de creştere ($2\,1 \times mol^{-1}s^{-1}$) este caracteristică anionului de naftalen şi nu carbanionului stirenic.

Datele experimentale atestă că unitatea antepenultimă şi cele mai depărtate de capătul activ crescător, nu influenţează asupra proprietăţilor carbanionilor.

2.9.1.2.6. Polimerii permanent crescători „vii"

Sînt considerate drept „polimeri vii" acele catene macromoleculare care-şi păstrează grupele active terminale, fiind astfel apte către o creştere permanentă la adăugarea unor cantităţi noi de monomer [1152].

Astfel de polimeri se pot forma — evident — numai în sistemele în care nu se produce nici întreruperea lanţului cinetic şi nici a lanţului material şi au loc numai reacţii de apariţie a centrilor activi şi de creştere a lanţului.

Primele sisteme în care se semnalează formarea polimerilor „vii" au fost descrise cu peste 30 de ani în urmă de către A. D. Abkin şi S. S. Medvedev [1153], cu ocazia studierii polimerizării în fază gazoasă a butadienei pe oglindă de sodiu metalic. Un studiu sistematic al unor astfel de polimeri s-a efectuat de către M. Szwarc [998, 1004, 1154, 1155], care a descris metode simple de sinteză şi a indicat o serie de căi de utilizare.

Formarea polimerilor „vii" este caracteristică în special pentru polimerizarea anionică, căci în acest caz lipseşte ceea ce este inevitabil polimerizării radicalice şi în majoritatea polimerizărilor cationice, întreruperea creşterii lanţurilor prin interacţiunea cu alte catene, contraion, etc.

Prin polimerizarea anionică omogenă M. Szwarc şi colab. ca şi alţi cercetători [998, 1004, 1154] au realizat polimeri „vii" de stiren, ai unui număr mare de derivaţi ai acestuia [1006, 1156, 1157], de izopren, butadienă, de vinilpiridină [1125] de vinilnaftalină [1130] de nitroetilenă [1158], de etilenoxid [1159], etc.

Polimeri „vii" se formează printr-un proces eterogen din diene în prezenţa metalelor alcaline [1125, 1127, 1154—1157] şi de asemenea la polimerizarea stereospecifică a stirenului cu compuşi organometalici [1160].

G. Bier şi colab. [1161, 1162] ca şi E. G. Kontos şi colab. [1163] presupun că la polimerizarea anioncoordinativă a etilenei şi α-olefinelor se obţin polimeri „vii". Ei semnalează atît o viaţă îndelungată (zeci de ore la 30—70 °C) a centrilor activi la folosirea catalizatorilor de $TiCl_3$ cît şi creşterea în timp a masei moleculare medii numerice.

R. Asami şi N. Tokura [1164] vorbesc despre formarea polimerilor „vii" la polimerizarea cationică a stirenului în SO_2 lichid, caz în care contraionul este puternic solvatat.

Condiţiile necesare sintezei polimerilor „vii" se realizează evident mai frecvent la monomerii care polimerizează cu participarea ionilor de oxonium care-s mai stabili, ca de exemplu tetrahidrofuranul [1165—1169] sau trioxanul [1170].

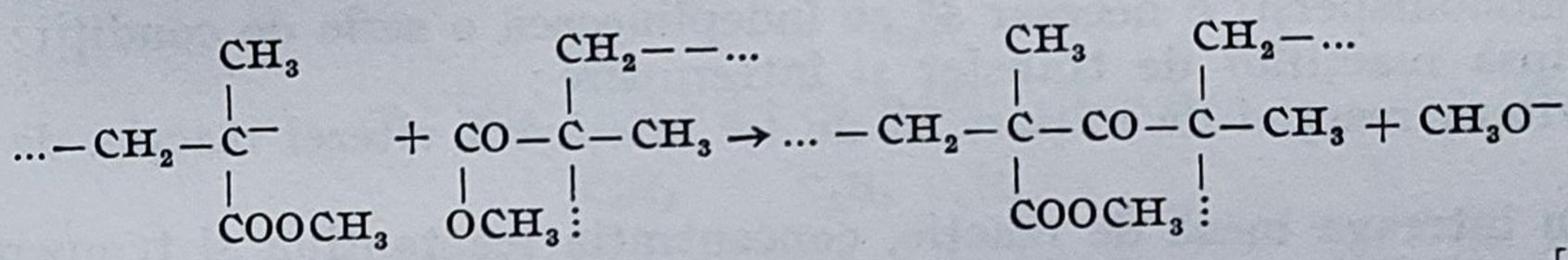
Posibilitatea obţinerii polimerilor „vii" depinde de lipsa impurităţilor, de natura monomerului şi a solventului care nu trebuie să activeze ca agenţi de transfer de catenă. Amoniacul lichid, solvent folosit frecvent la polimerizarea anionică, ca urmare a capacităţii accentuate protono-donoare,

este un agent de transfer activ şi în mediul său nu se pot forma polimeri „vii". Cel mai adesea se folosesc ca solvenţi hidrocarburi aromatice şi alifatice, precum şi eterii (etilic, THF, dimetoxietan).

Formarea polimerilor „vii" nu este indiferentă faţă de natura monomerului; astfel A. Zilkha şi colab. [1171, 1172] au arătat că acrilonitrilul posedînd o capacitate ridicată de transfer de lanţ formează uneori polimeri cu masă moleculară relativ scăzută; A. Eisenberg şi A. Rembaum [1173] au constatat o comportare asemănătoare la 9-vinilantracen. La polimerizarea clorurii de vinil nu se formează polimeri „vii" datorită separării clorului ce dezactivează iniţiatorii [1174].

În cazul polimerizării izoprenului transferul de lanţ se manifestă după M. Litt şi M. Szwarc [1175] cu o probabilitate redusă (de cca. 1 : 800), de aceea sistemul păstrează toate proprietăţile fundamentale ale polimerilor „vii" cu abateri neînsemnate ale maselor moleculare de la valorile calculate.

H. Schreiber [1176] şi alţi cercetători [1177, 1178] au dovedit că poli-(metacrilatul de metil) nu formează polimeri „vii". La temperaturi ridicate, acest polimer are o tendinţă accentuată spre dezactivare şi separare de ioni metoxilici, fie de la grupele esterice ale monomerului fie de la cele ale polimerului:



[2—985]

Este foarte probabil că cel mai vechi exemplu de polimer „viu" a fost dat de Ziegler. În cursul cercetărilor sale de iniţiere a polimerizării butadienei cu Na metalic, s-a observat că masa moleculară a polibutadienei creşte în prezenţa iniţiatorului, la adaos de monomer proaspăt. Acest fapt a sugerat că cel puţin o parte din polibutadienă se găsea în sistem sub formă de polimer „viu" care-şi continua creşterea la introducerea butadienei [991].

A. Abkin şi S. Medvedev [1031] au sesizat acelaşi lucru în cazul butadienei, în timp ce A. G. Evans şi G. W. Meadows [1179] l-au semnalat la polimerizarea izoprenului cu complexul $BF_3 \cdot H_2O$. P. J. Flory [1180] citează formarea polimerilor „vii" în cazul oxidului de etilenă.

Unul din cele mai bune exemple de polimeri „vii" cu caracter anionic este furnizat de polimerizarea N-carboxianhidridele aminoacizilor.

Examinarea schemelor de sinteză a polimerilor „vii" conduce la două concluzii fundamentale privind masa lor moleculară:

a) Conform primei, masa moleculară medie numerică ($\overline{M}_n$) nu trebuie să depindă de temperatură, natura catalizatorului, mediu, concentraţia

reactanţilor şi alţi factori [1154, 1155, 1181], ceea ce se poate verifica în mod repetat cu ajutorul relaţiei:

$$\overline{M}_n = \frac{\alpha P}{n}, \qquad [2-986]$$

unde P este cantitatea în g de polimer format,

n — numărul de lanţuri crescătoare, egal în lipsa impurităţilor cu numărul de moli de iniţiator;

α — coeficient, egal cu unitatea în cazul lanţurilor crescătoare într-un singur sens şi cu 2 pentru cele crescătoare în ambele sensuri.

F. Wenger [1182] a arătat că această relaţie permite să se determine relativ simplu şi direct numărul de centrii activi ce participă la proces şi să se cunoască influenţa posibilă a eventualelor impurităţi. În cazul macrodianionilor (ce cresc în ambele sensuri) relaţia este aplicabilă într-o măsură mult redusă; $\overline{M}_n$ poate rămîne în limitele valorii calculate chiar la o cantitate apreciabilă de impurităţi.

b) Cea de a doua concluzie poate fi formulată astfel: cînd toate catenele încep să crească deodată ele ar trebui să aibă aceeaşi lungime, deci polimerul să fie monodispers ($\overline{M}_g/\overline{M}_n = 1$) [1154, 1183].

F. Wenger [1184] crede că în vederea obţinerii unor astfel de polimeri (monodisperşi) e necesar să se îndeplinească o serie de condiţii:

— lipsa reacţiilor de transfer şi întrerupere;

— viteza reacţiei de iniţiere să nu fie inferioară vitezei reacţiei de creştere;

— în întreaga masă de reacţie, concentraţia reactanţilor şi temperatura să fie aceeaşi.

Este, în sfîrşit esenţial ca polimerizarea să se desfăşoare în condiţii cît mai îndepărtate de cele în care se realizează echilibrul termodinamic

$$\text{polimerizare} \rightleftarrows \text{depolimerizare}$$

După unele date [1183, 1185] polimerii formaţi aproape de punctul de echilibru, au polidispersia cea mai probabilă $\overline{M}_g/\overline{M}_n = 2$.

Ca urmare a interesului practic, problema obţinerii unor polimeri monodisperşi este studiată foarte detaliat. Se descrie astfel sinteza unor polimeri monodisperşi ca: polistiren [1142, 1184, 1186, 1187], poli-α-(metilstiren) [1188—1190], poliizopren [1191].

Prin introducerea a diferiţi monomeri în sistemele în care există polimeri „vii" se pot obţine bloccopolimeri cu un număr prevăzut de segmente de anumite dimensiuni. S-au realizat astfel copolimeri etilenă-propilenă [1162, 1163], propilenă-stiren [1192], α-metilstiren-metacrilat de metil [1193] vinilpiridină şi 1,2-dihidronaftalen [1194] stiren-izopren [1195, 1196], stiren-acrilonitril [1197] stiren-oxid de etilenă [1159, 1193]. Cu ajutorul polimerilor „vii" s-a grefat polistirenul cu poli-(metacrilat de metil) [1178], iar A. Rembaum şi colab. [1198] au grefat poli-(etilenoxidul, pe poli-(vinilbifenil) şi poli-(vinilnaftalină).

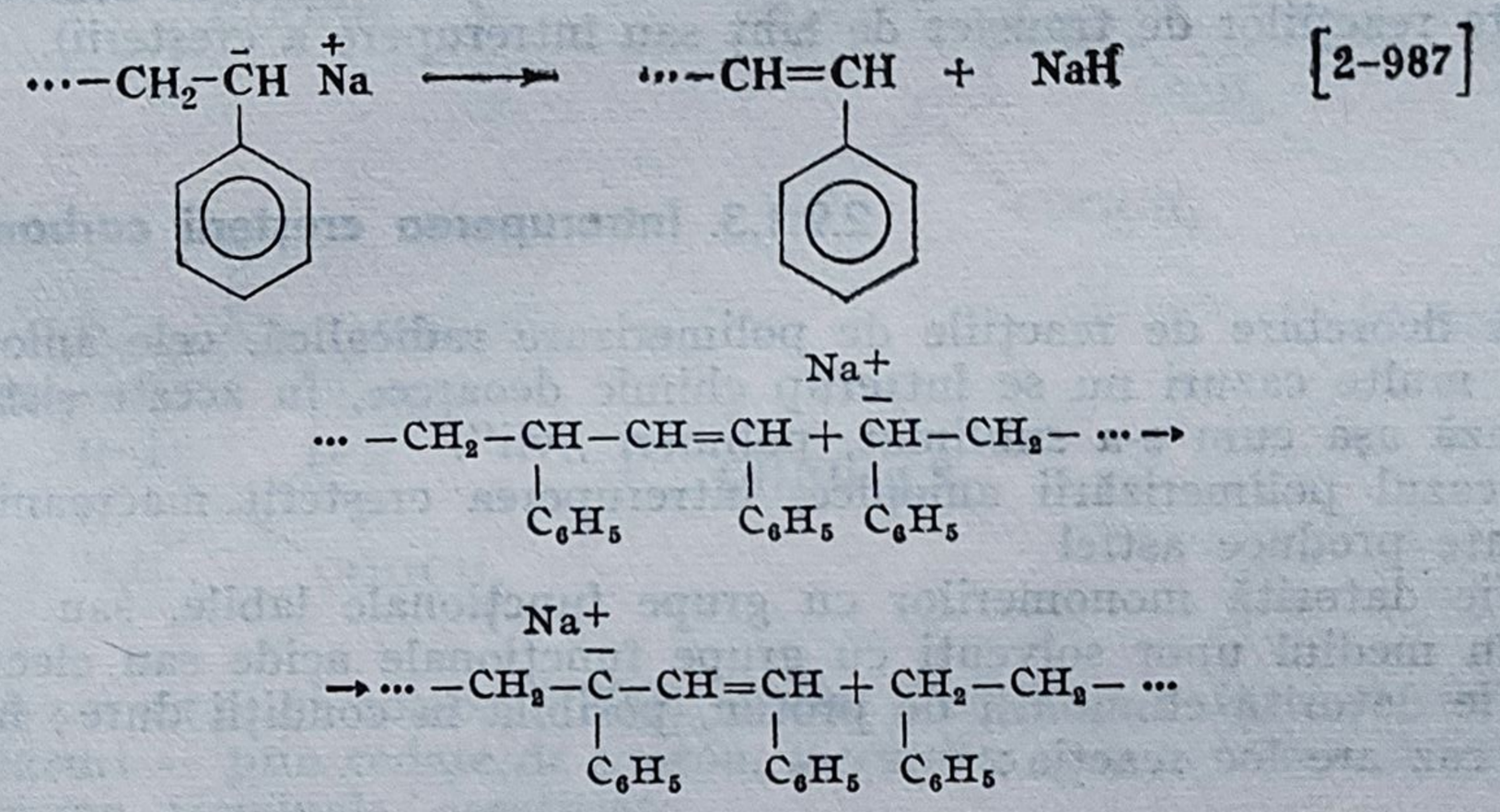
S-a presupus în lucrările de început că polimerii „vii" își pot păstra activitatea un timp nedeterminat; ulterior s-a remarcat faptul că în astfel de sisteme au loc procese mult mai lente ca polimerizarea, izomerizarea și dezactivarea centrilor activi [1143, 1199—1201]. M. Szwarc și colab. [1199] ca și H. S. Bagdasarian și colab. [1143] probează prin studiu spectral al polimerilor „vii" de polistiren deplasarea benzilor de absorbție în domeniul lungimilor de undă 340—420 și 540 mμ iar pentru cei de poliizopren și polibutadienă la 280, 306—320 și 375 mμ.

Reacțiile de dezactivare ale polimerilor „vii" sînt foarte puțin studiate.

M. Szwarc și colab. [1200] presupun că dezactivarea polistirenului „viu" constă din două procese succesive:

— formarea lentă a hidrurii metalice prin separarea ionului de hidrogen de la atomul de carbon β, și

— cedarea rapidă, intermoleculară a protonului:



[2-987]

Maximul de la 540 mμ ce apare în spectrul polistirenului izomerizat corespunde ionului difenilalilic. Se crede că factorii ce favorizează ionizarea centrului activ contribuie și la izomerizare. Astfel, viteza de dezactivare crește la diluarea soluției și de asemenea cu accentuarea capacității de solvatare a dizolvantului (benzen < tetrahidrofuran < dimetoxietan).

Stabilitatea polimerilor „vii" de α-metilstiren este explicată prin dificultatea scindării protonului din poziția β.

A. I. Nepomniascii și H. S. Bagdasarian [1143] arată că viteza de izomerizare în cazul polistirenului „viu" depinde de natura contraionului; la temperatura camerei, în tetrahidrofuran, timpul necesar apariției primelor schimbări în spectru variază între 7—10 zile pentru sodiu și pînă la cîteva minute pentru cesiu.

Polistiren-cesiul, deși păstrează toate caracteristicile polimerilor „vii" atrage unele difcultăți la interpretarea datelor cinetice.

Printre altele, viața nedefinită a polimerilor „vii" a fost demonstrată prin următoarele căi [999, 1005]:

— prin creşterea imediată a viscozităţii unui sistem cu macroanioni la adăugarea monomerului;

— prin formarea de copolimeri bloc; de exemplu la adăugarea izoprenului într-un sistem în care preexistă catene active de polistiren;

— prin formarea cantitativă a grupelor finale carboxilice în urma reacţiei cu CO_2:

$$\cdots -CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{CH^-}Mt^+ + CO_2 \rightarrow \cdots -CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^-Mt^+ \qquad [2-988]$$

— prin existenţa unei corelaţii simple de forma:

$$\overline{GP} = C\frac{[\text{monomer}]}{[\text{catalizator}]_d} \text{ în care } C = \frac{1}{2} \text{ sau } 1 \qquad [2-989]$$

— prin formarea de polimeri monodisperşi în cazul cînd reacţia de iniţiere este foarte rapidă în raport cu cea de creştere (fapt ce demonstrează absenţa reacţiilor de transfer de lanţ sau întrerupere a creşterii).

2.9.1.3. Intreruperea creşterii carbanionilor

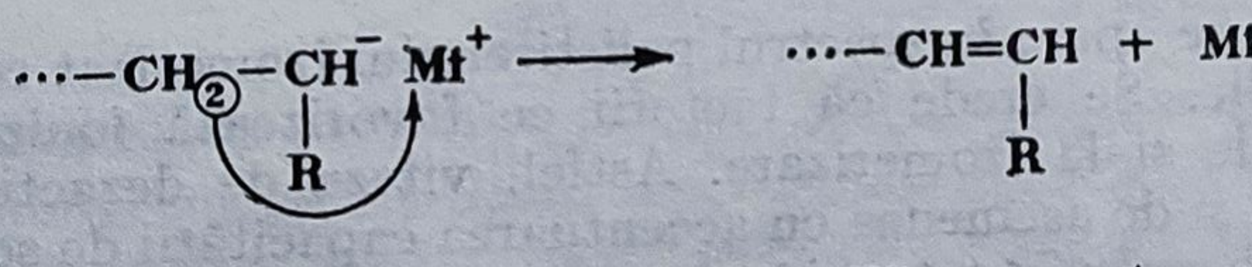
Spre deosebire de reacţiile de polimerizare radicalică, cele anionice în foarte multe cazuri nu se întrerup chimic deoarece, în aceste sisteme se formează aşa cum s-a subliniat, polimeri „vii".

În cazul polimerizării anionice, întreruperea creşterii macroanionilor: se poate produce astfel

— fie datorită monomerilor cu grupe funcţionale labile, sau

— în mediul unor solvenţi cu grupe funcţionale acide sau electrofile;

— fie datorită eliminării de proton, posibilă în condiţii dure; în acest ultim caz are loc reacţia:



[2-990]

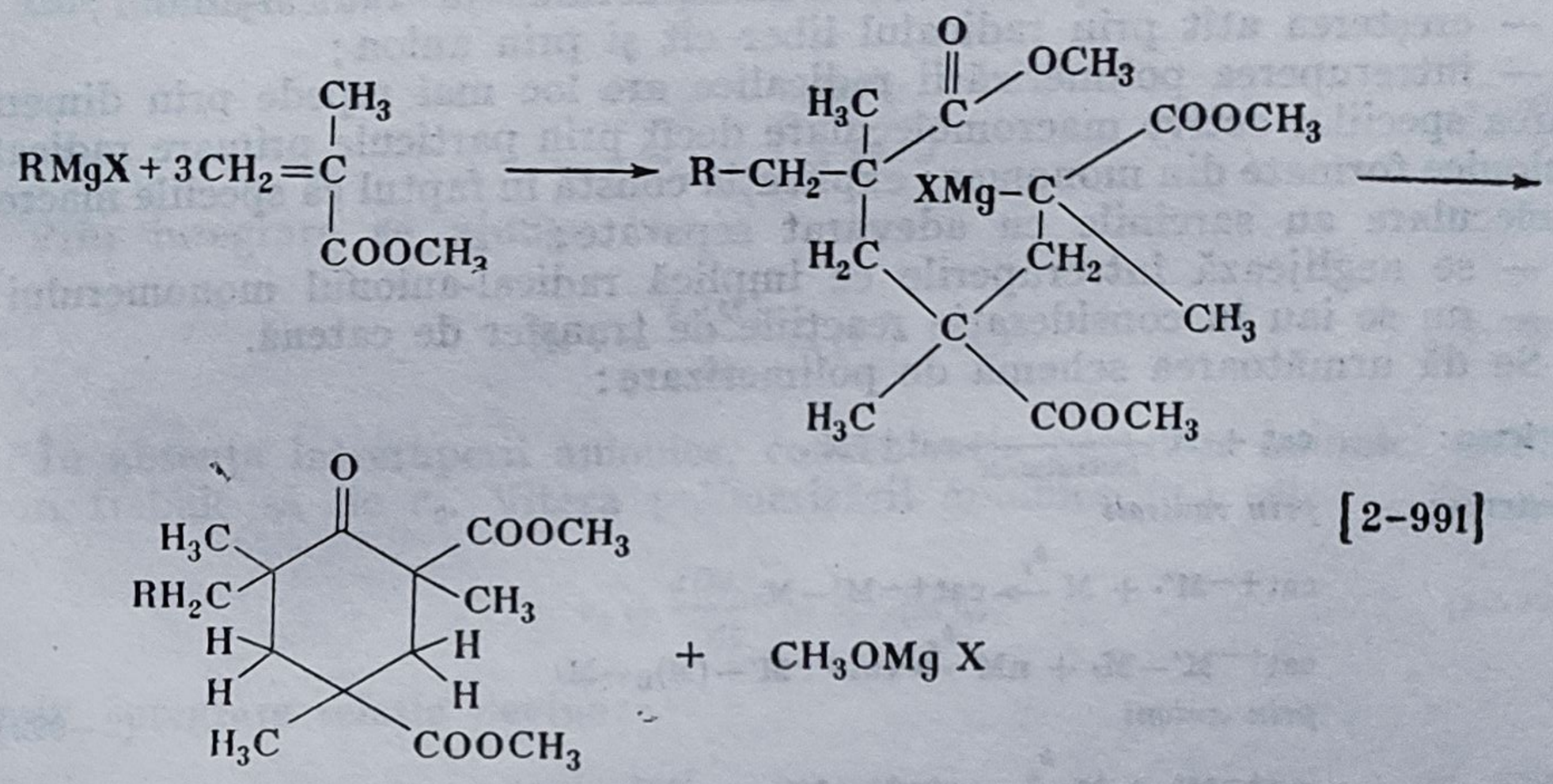
În sisteme alese cu deosebită grijă — pentru majoritatea monomerilor folosind solvenţi inerţi şi reactanţi foarte puri — grupele finale active au o viaţă nedefinită. Spre deosebire de polimerizarea radicalică, nici desfăşurarea reacţiei în mediu omogen şi nici concentraţia speciilor active n-are vreo influenţă asupra acestei proprietăţi.

În lipsa reacţiei de întrerupere există un echilibru mobil între grupele finale active şi monomerul nereacţionat. Această caracteristică a polimerizării anionice a fost folosită în scopul determinării temperaturii limită („plafon") în cazul polimerizării α-metilstirenului. S-a stabilit astfel că constanta de echilibru pentru sistemul α-metilstiren + poli-(α-metilstiren) este de 10^6 ori mai mică decît în cazul stirenului, datorită influenţelor sterice ale grupei metilice [1188, 1202, 1203].

Un exemplu de întrerupere datorită monomerilor este dat de D. L. Glusker şi colab. [1112] ca şi de W. E. Goode şi colab. [1204] şi priveşte polimerizarea metacrilatului de metil cu fluoren-litiu sau reactivi Grignard.

S-a putut stabili că în urma întreruperii sau transferului, se produce o cantitate mare de oligomeri cu mase moleculare inferioare lui 2 000. Această fracţiune constă în special dintr-un trimer ciclic sau liniar, care conţine o moleculă de catalizator.

Trimerul ciclic produs în sistem pe bază de catalizatori Grignard a fost identificat ca o cetonă ciclică născută astfel:



[2-991]

M. Szwarc şi colab. [1200] susţin posibilitatea întreruperii — în unele cazuri — prin cedare de proton, mecanism care conduce la formarea unor grupe terminale nesaturate.

În ce priveşte rolul solventului în ultima etapă a procesului, N. S. Wooding şi W. C. E. Higginson [1205] au dovedit că la polimerizările iniţiate de amide în amoniac lichid, întreruperea se produce prin reacţia amoniacului cu grupe finale carbanionice. Din aceste motive polistirenul obţinut în amoniac lichid se caracterizează printr-o masă moleculară scăzută.

2.9.1.4. Cinetica polimerizării anionice

Aspectele cinetice ale acestui gen de polimerizare sînt abordate în ultimii ani [1184].

Consideraţiunile generale privind polimerizarea anionică au fost prelucrate matematic în special de către C. Stretch şi G. Allen [1206] ca şi de A. V. Tobolsky şi colab. [1207].

Ultimii reţin mai ales cazurile de polimerizare cu următoarele două grupe de catalizatori a căror mecanism de iniţiere se bazează pe transferul de electroni :

— Catalizatori organometalici de tipul naftalen-sodiului care transferă practic complet şi instantaneu electronul extern la monomer ;

— Catalizatori — ca Li metalic — prezenţi în exces în sistemul de polimerizare în tot timpul reacţiei ; ei permit să se menţină o stare staţionară a concentraţiei centrilor activi.

Stabilirea relaţiilor matematice [1206, 1207] s-a bazat pe următoarele presupuneri :

— transformarea instantanee a monomerului în radical-anioni ;

— creşterea atît prin radicalul liber cît şi prin anion ;

— întreruperea polimerizării radicalice are loc mai repede prin dimerizarea speciilor active macromoleculare decît prin particule primare radical-anionice formate din monomer ; explicaţia constă în faptul că speciile macromoleculare au sarcinile cu adevărat separate ;

— se neglijează întreruperile ce implică radical-anionul monomerului ;

— nu se iau în consideraţie reacţiile de transfer de catenă.

Se dă următoarea schemă de polimerizare :

iniţierea : $\mathrm{cat} + \mathrm{M'} \xrightarrow[\text{instantaneu}]{} \mathrm{cat^{+-}M'\cdot}$

creşterea : *prin radicali*

$$\mathrm{cat^{+-}M'\cdot} + \mathrm{M} \xrightarrow{k_r} \mathrm{cat^{+-}M'-M\cdot}$$

$$\mathrm{cat^{+-}M'-M\cdot} + \mathrm{nM} \xrightarrow{k_r} \mathrm{cat^{+-}M'-(M)_n-M\cdot} \qquad [2-992]$$

prin anioni

$$\mathrm{cat^{+-}M'\cdot} + \mathrm{M} \xrightarrow{k_a} \mathrm{cat^{+-}M-M'\cdot}$$

$$\mathrm{cat^{+-}M-M'\cdot} + \mathrm{nM} \xrightarrow{k_a} \mathrm{cat^{+-}M-(M)_n-M'\cdot}$$

întreruperea : $\mathrm{cat^{+-}M-(M)_n-M'\cdot} + \cdot\mathrm{M'-(M)_n-M^{-}\ cat^{+}} \xrightarrow{2k_t}$

$\mathrm{cat^{+-}M-(M)_{2n+2}-M^{-}cat^{+}}$

M′ — reprezintă prima moleculă de monomer ce reacţionează cu catalizatorul (cat).

Notînd cu c_0 concentraţia catalizatorului şi cu c pe cea a extremităţilor radicalice în creştere la timpul t, viteza de dispariţie a acestora poate fi scrisă astfel :

$$\frac{dc}{dt} = -2k_t c^2$$ relaţie care prin integrare conduce la : [2—993]

$$1/c = 2k_t t + 1/c_0, \qquad [2—994]$$

$$\text{sau } c = c_0/(1 + 2k_t c_0 t). \qquad [2—995]$$

Viteza polimerizării radicalice (v_r) este :

$$v_r = \frac{d[M]_r}{dt} = k_r c [M]_t, \qquad [2—996]$$

în care: $[M]$, este concentraţia monomerului ce a polimerizat prin extremităţile radicalice după timpul t;

$[M]_t$ — concentraţia monomerului la timpul t;
k_r — constanta vitezei reacţiei de creştere prin radicali;
k_a — constanta vitezei reacţiei de creştere prin anioni;

În cazul cînd monomerul este luat într-un exces mare, $[M]_t = [M]_0 =$ $= constant.$

Înlocuind pe c şi pe $[M]$ se obţine pentru viteza polimerizării radicalice:

$$\frac{d[M]_r}{dt} = \frac{k_r[M]_0 c_0}{1 + 2k_t c_0 t}. \qquad [2-997]$$

Prin integrare se ajunge la:

$$[M]_r = \frac{k_r[M]_0}{2k_t} \ln (1 + 2k_t c_0 t). \qquad [2-998]$$

În absenţa întreruperii anionice, concentraţia centrilor anionici crescători trebuie să fie c_0. Viteza polimerizării anionice (v_a) este:

$$v_a = \frac{d[M]_a}{dt} = k_a c_0 [M]_0, \qquad [2-999]$$

prin integrare relaţia devine:

$$[M]_a = k_a c_0 [M]_0 t. \qquad [2-1000]$$

$[M]_a$ — fiind concentraţia monomerului polimerizat prin extremităţile anionice după un timp t. Conversia totală după acest timp este dată de relaţiile:

$$[M]_t = [M]_r + [M]_a, \qquad [2-1001]$$

$$[M]_t = [M]_0 \left[\frac{k_r}{2k_t} \ln (1 + 2k_t c_0 t) + k_a c_0 t\right]. \qquad [2-1002]$$

Înlocuind constantele k_r, k_a şi k_t, pentru cazul particular al polimerizării stirenului, cu valori din literatură, A. V. Tobolsky şi colab. [1207] ajung la concluzia că chiar în primele secunde proporţia de stiren polimerizat la extremităţile radicalice este mai mică decît 0,01% din polimerul total format, cînd $c_0 = 0{,}1$ moli/l. Deci pentru scopurile practice, polimerizarea radicalică poate fi neglijată cînd iniţierea prin transfer de electroni este instantanee şi completă.

În celălalt caz, cînd procesul de transfer de electroni are loc lent şi catalizatorul (Li metalic) este în exces, poate fi aplicată aceeaşi schemă cinetică cu deosebirea că viteza de formare a radical-anionului (v_i) se consideră constantă.

Reprezentarea schematică a procesului este identică cu cea din cinetica deja discutată.

În regim staţionar,

$$v_i = 2k_t C^2, \qquad [2-1003]$$

adică:

$$C = \left(\frac{v_i}{2k_t}\right)^{1/2} \qquad [2-1004]$$

C fiind concentraţia radical-ionilor $cat^+M^{\cdot-}$

Presupunînd constantă concentraţia monomerului (la conversie scăzută), se stabileşte cantitatea de monomer polimerizat după mecanismul radicalic. Viteza polimerizării radicalice fiind:

$$v_r = \frac{d[M]_r}{dt} = k_r C[M]_0, \qquad [2-1005]$$

înlocuind pe C cu valoarea de mai sus, obţinem:

$$\frac{d[M]_r}{dt} = k_r \left(\frac{v_i}{2k_t}\right)^{1/2} [M]_0. \qquad [2-1006]$$

Prin integrare se ajunge la:

$$[M]_r = k_r \left(\frac{v_i}{2k_t}\right)^{1/2} [M]_0 t. \qquad [2-1007]$$

Întrucît viteza de producere a centrilor radical-anionici $v_o = 2k_t C^2$ este constantă şi un număr $v_i \cdot t$ de astfel de centri va dispare după un timp t, viteza polimerizării anionice este:

$$\frac{d[M]_a}{dt} = k_a [M]_0 v_i t. \qquad [2-1008]$$

Prin integrarea relaţiei se obţine cantitatea de monomer polimerizat după mecanismul anionic:

$$[M]_a = \frac{1}{2} k_a \cdot [M]_0 v_i t^2. \qquad [2-1009]$$

Concentraţia totală de polimer ce se formează (P_{total}) se determină prin suma:

$$P_{total} = [M]_r + [M]_a = [M]_0 \left\{ k_r \left(\frac{v_i}{2k_t}\right)^{1/2} t + \frac{k_a}{2} v_i t^2 \right\} \qquad [2-1010]$$

Dacă se scoate expresia timpului de reacţie din relaţia $[M]_r = k_r\left(\frac{v_i}{2k_t}\right)^{1/2}[M]_0 t$ şi se substitue în ecuaţia [2—1009] ecuaţia care exprimă cantitatea totală de polimer formată devine:

$$P_{total} = [M]_r + \frac{k_a k_t}{k_r 2[M]_0}[M]_r^2. \qquad [2—1011]$$

Fracţiunea de polimer sintetizată radicalic este dată de expresia:

$$\frac{[M]_r}{P_{total}} = \left[1 + \frac{k_a + k_t}{k_r^2[M]_0}[M]_r\right]^{-1}. \qquad [2—1012]$$

Faptul că în această ultimă relaţie lipsesc v_i şi t arată că pentru un monomer dat există un raport unic $[M]_r/P_{total}$ independent de v_i şi t, dar dependent de concentraţia monomerului. Pentru o conversie ce tinde către zero, raportul tinde către unitate.

În figura 160 se prezintă pentru $v_i = 10^{-6}$ mol/l.s., evoluţia în funcţie de timp a proceselor radicalic şi anionic.

Viteza mare de polimerizare, proprie sistemelor ionice îngreuiază foarte mult măsurătorile cinetice. Totuşi în ultimii ani folosindu-se în special metode bazate pe tehnici de curgere (curgerea capilară, tehnica stop-curgerii, etc) s-au stabilit constantele vitezelor de creştere în procese de acest gen.

M. Szwarc şi colab. [1150, 1208], aplicînd astfel de tehnici şi determinînd cantitatea de monomer reacţionată, obţin dintr-o serie de experienţe constanta vitezei de creştere la polimerizarea stirenului. Pe o altă cale H. S. Bagdasarian [1145] a efectuat determinări ale aceleiaşi constante.

Valorile stabilite de H. S. Bagdasarian se deosebesc de cele ale lui M. Szwarc însă după cum rezultă din tabela 172 au acelaşi ordin de mărime.

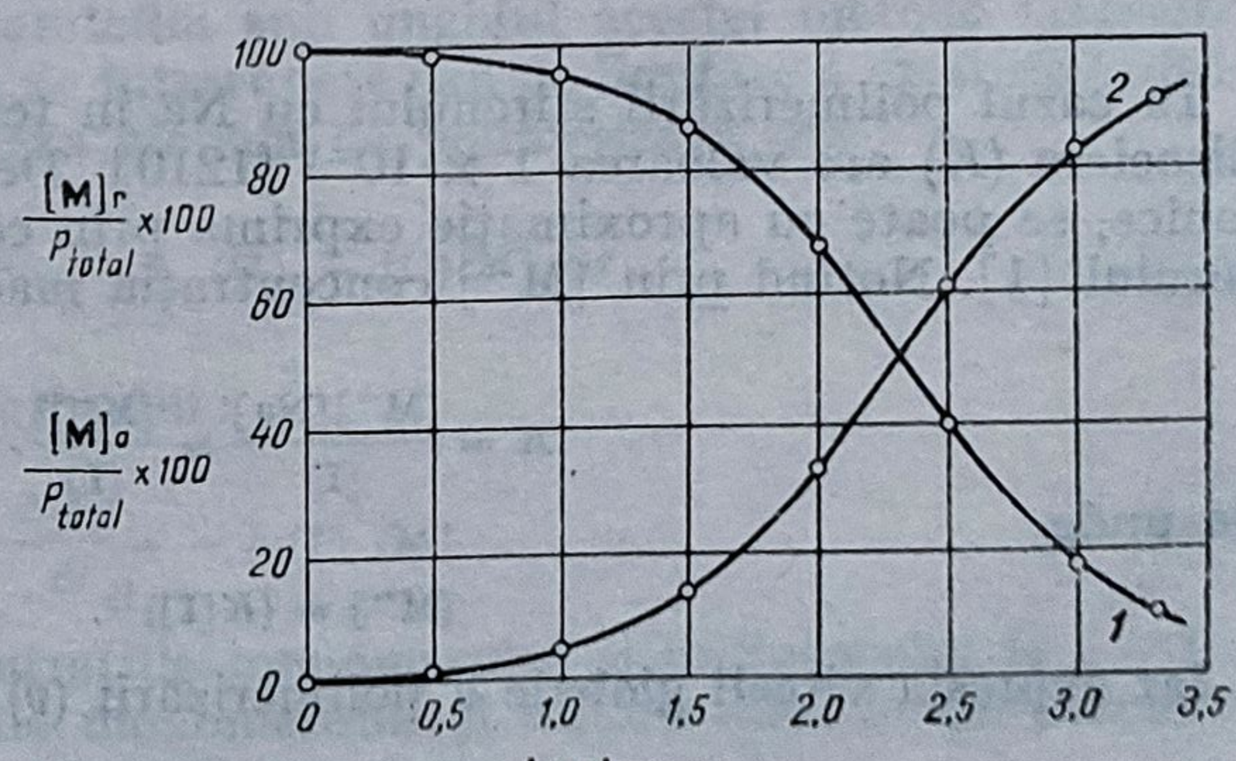


Fig. 160. Variaţia rapoartelor $[M]_r/P_{total}$ şi $[M]_a/P_{total}$ în funcţie de timp:

1 — creşterea radicalică; *2* — creşterea anionică [1207].

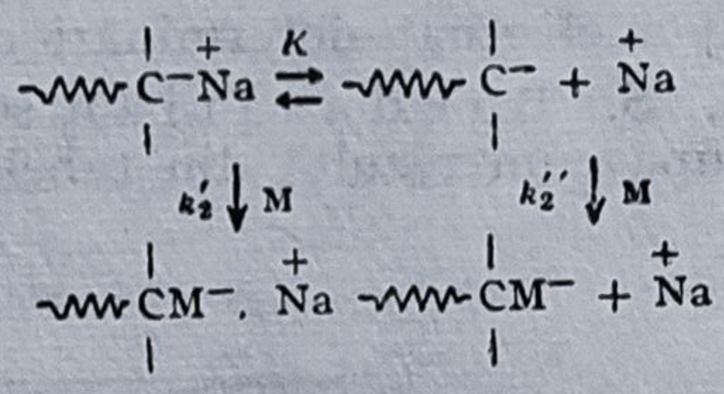
Tabela 172

Valorile constantei vitezei reacției de creștere la polimerizarea anionică

Monomerul	Contraion	Solvent	T°C	k_2 $1 \times mol^{-1}\ s^{-1}$	Bibliografia
Stiren	Na+	Dioxan	25	5	1208
	Na+	THF	5	22	1209
	Na+	THF	25	600	1208
	Na+	THF	2	183	1145
	Na+	1,2-dimetoxi-etan	25	3 800	1038
	Li+	THF	25	560	1208
	Li+	THF	2	140	1145
α-Metilstiren	Na+	THF	25	2,5	1208
p-Metilstiren	Na+	THF	25	300	1208
2-Vinilpiridină	Na+	THF	25	3 500	1208
Izopren	Li+	Hexan	60	8,9	1121, 1122
Izopren	Li+	THF	60	0,4	1121, 1122

Cercetarea detaliată a cineticii polimerizării în sisteme de acest tip permite să se stabilească desfășurarea în paralel a reacției de creștere a perechii ionice și a macroanionilor liberi aflați în echilibru cu astfel de perechi ionice.

Ca bază pentru o astfel de concluzie a servit dependența constantei k_2 de concentrația inițiatorului (ea crescînd mult la scăderea concentrației ultimului). Așa cum s-a stabilit în polimerizarea anionică, la echilibrul pereche ionică $\rightleftarrows$ ioni liberi, constanta de creștere găsită experimental constitue o mărime sumativă. Acest fapt se explică prin schema de mai jos:



[2–1013]

În cazul polimerizării stirenului cu Na în tetrahidrofuran, constanta de disociere (K) are valoarea 1×10^{-7} [1210]. De aceea concentrația perechii ionice, se poate cu aproximație exprima prin concentrația inițială a inițiatorului [I]. Notînd prin $[M^-]$ concentrația macroanionilor liberi obținem:

$$K = \frac{[M^-][\overset{+}{Na}]}{[I]} = \frac{[M^-]^2}{[I]}, \qquad [2–1014]$$

de unde

$$[M^-] = (K[I])^{1/2}.$$

Iar expresia vitezii globale a polimerizării (v) este:

$$v = k_2'[I][M] + k_2''(K[I])^{1/2}[M \qquad [2–1015]$$

Iar

$$k_2 = k_2' + k_2'' \left(\frac{K}{[I]}\right)^{1/2}. \qquad [2-1016]$$

Conform datelor lui G. V. Schulz şi colab. [1151] dependenţa lui k_2 de $\frac{1}{\sqrt{[I]}}$ este liniară. Ordonata la origine ne furnizează constanta k_2', iar panta dreptei produsul $k_2'' \cdot \sqrt{K}$.

După cum se poate constata din figura 161, $k_2' = 230 \pm 30$ l × mol^{-1}s^{-1}, în timp ce k_2'' (pentru $K = 1 \times 10^{-7}$) are o valoare ridicată, de aproximativ 8×10^4 l × mol^{-1}s^{-1}.

Pe o cale analoagă M. Szwarc şi colab. [1147] au găsit pentru k_2'' o valoare diferită, şi anume:

$$6{,}5 \times 10^4 \ \text{l} \times \text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

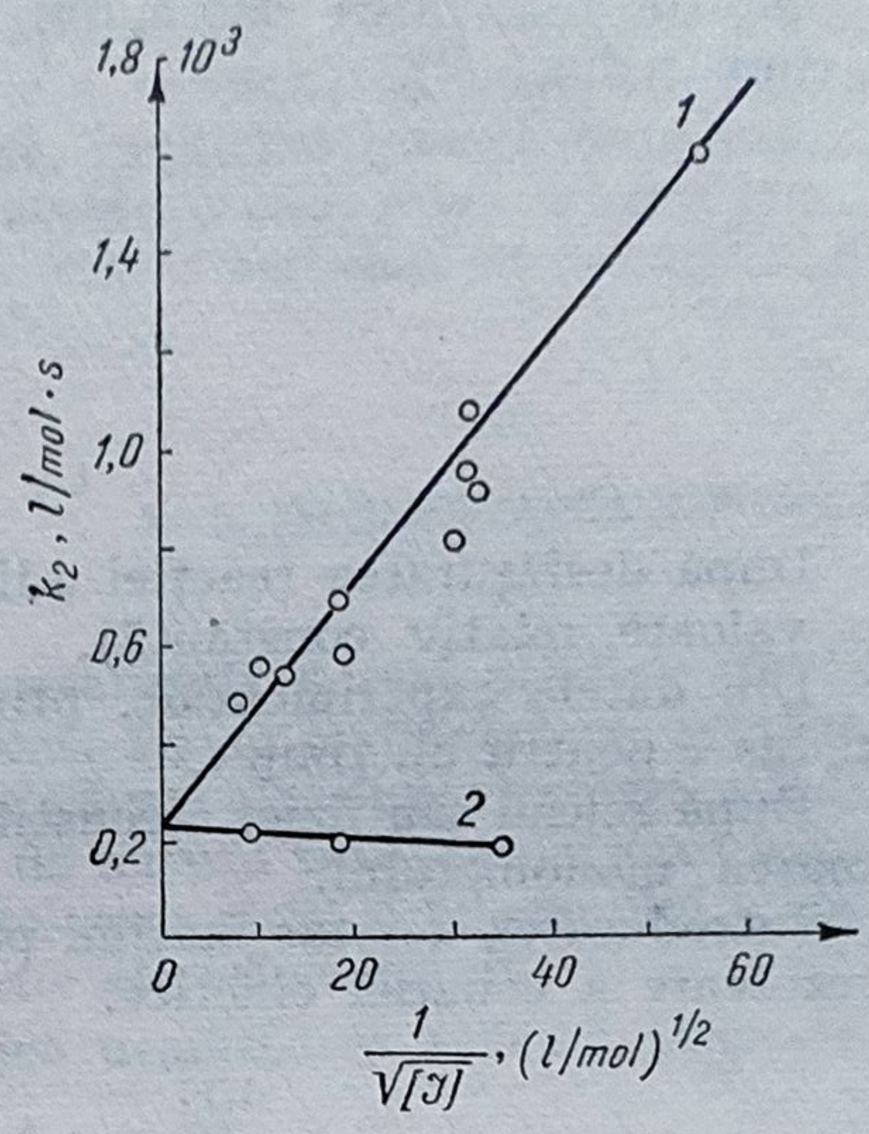


Fig. 161. Dependenţa constantei vitezei de creştere în sistemul stiren-THF-complex naftalensodiu de $1/[I]^{1/2}$, în lipsa $(C_6H_5)_4$ BNa (1) şi în prezenţa $(C_6H_5)_4$BNa (2); [1006].

Prin introducerea unei substanţe tampon convenabile echilibrul poate fi deplasat complet de partea perechii ionice nedisociate.

Astfel în prezenţa $(C_6H_5)_4$ BNa este asigurată o concentraţie destul de mare a ionilor de Na (constanta de disociere a $(C_6H_5)_4$BNa în THF este de ordinul 1×10^{-4}) disocierea lanţurilor crescătoare e oprită şi constanta k_2 nu mai depinde de [I] (fig. 161 curba 2).

Pentru descrierea completă a proceselor în care constanta de iniţiere este relativ scăzută, iar concentraţia lanţurilor crescătoare se modifică continuu, S. E. Bresler şi B. L. Erusalimski [1005] cred necesar să se aplice metoda cineticii nestaţionare.

Pentru simplificare să examinăm sub unghiul acestei metode polimerizarea în care lipsesc reacţiile de întrerupere sau de limitare a creşterii lanţurilor. În această situaţie viteza globală de polimerizare este:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_2 ([I]_0 - [I])[M] \text{ iar} \qquad [2-1017]$$

viteza de dispariţie a iniţiatorului:

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_1[I]\ [M]. \qquad [2-1018]$$

$[M]_0$ şi $[I]_0$ — fiind concentraţiile monomerului şi iniţiatorului la $t = 0$;
$[M]$ şi $[I]$ — concentraţiile monomerului şi iniţiatorului la un moment dat.

Pentru rezolvarea sistemului de ecuaţii trebuie introdusă noţiunea de „timp redus" (τ)

$$d\tau = [M]dt \text{ sau}$$

$$\tau(t) = \int_0^t [M]dt$$

La $t = 0$, $\tau = 0$.

După desfăşurarea reacţiei adică la $t = \infty$, $[M] = 0$, $\tau = \tau_0$ (τ tinde la o valoare relativ constantă).

Din datele experimentale, prin integrare grafică, se poate găsi timpul redus τ pentru un timp t.

După sensul său fizic, τ constituie timpul calculat necesar pentru consumarea monomerului.

Introducerea acestor mărimi permite să se găsească o formă simplă de rezolvare a ecuaţiei cinetice.

$$\frac{d[I]}{d\tau} = -k_1 [I]; \ln \frac{[I]}{[I]_0} = -k\tau. \qquad [2-1020]$$

Aceste relaţii se pot transforma în:

$$\frac{[I]_0 - [I]}{[I]_0} = 1 - e^{-k_1\tau}. \qquad [2-1021]$$

Prin urmare,

$$[I]_0 - [I] = [I]_0(1 - e^{-k_1\tau}). \qquad [2-1022]$$

Introducînd această diferenţă în relaţia vitezei globale de polimerizare, obţinem:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_2\{[I]_0(1 - e^{-k_1\tau})\} [M]. \qquad [2-1023]$$

Din definiţie $d\tau = [M]dt$, se poate scrie:

$$d[M] = -k_2\{[I]_0(1 - e^{-k_1\tau})\} d\tau. \qquad [2-1024]$$

Integrînd relaţia [2—1024] se obţine:

$$[M]_0 - [M] = \frac{k_2}{k_1} [I]_0(k_1\tau + e^{-k_1\tau} - 1). \qquad [2-1025]$$

În cazul în care iniţierea decurge relativ încet comparativ cu creşterea (sistemul stiren + butil-litiu) se obţin curbe cinetice cu formă de S. Mersul unor astfel de diagrame este reflectat de relaţia [2—1025] care permite totodată să se calculeze constantele k_1 şi k_2.

Metoda cineticii nestaţionare poate fi aplicată de asemenea sistemelor anionice în care există acte de întrerupere a creşterii. Analiza cinetică a unor astfel de procese este însă complicată, implicînd găsirea unui volum mare de date experimentale spre a putea stabili o concordanţă între teorie şi practică. Aceasta explică de altfel numeroasele cercetări în domeniu din ultimii ani [1211—1229].

2.9.2. TELOMERIZAREA ANIONICĂ

Telomerizarea anionică a compuşilor nesaturaţi a fost studiată într-o măsură mult mai redusă decît cea cationică. Ea se realizează cu catalizatori ca: metale alcaline, hidrurile acestora, derivaţi alchilici, alcoolaţi, amide. Alegerea catalizatorului este determinată de natura taxogenului (sau taxomer, respectiv compusul nesaturat supus telomerizării) şi telogenului (agentul de transfer care formează grupele finale ale telomerului).

Se admite pentru telomerizarea anionică următoarea schemă generală:

$$A^- + M \rightarrow AM^- \quad \text{(iniţierea)}$$

$$AM^- + nM \rightarrow AM^-_{n+1} \quad \text{(creşterea)} \qquad [2—1026]$$

$$AM^-_{n+1} + HA \rightarrow AM_{n+1}H + A^- \quad \text{(transferul de lanţ)}$$

în care n + 1 reprezintă numărul de molecule de taxogen (M) ce alcătuiesc lanţul telomerului.

Cele mai studiate procese de telomerizare anionică sînt:

1) telomerizarea olefinelor sau diolefinelor cu compuşi alchil aromatici sau a olefinelor sub influenţa metalelor alcaline, a hidrurilor lor, a amidelor sau a unor derivaţi alchilici;

2) telomerizarea derivaţilor acizilor α, β-nesaturaţi sub influenţa alcoolaţilor metalelor alcaline;

3) telomerizarea olefinelor sau a diolefinelor cu amoniac şi amine sub influenţa amidelor şi hidrurilor metalelor alcaline;

4) telomerizarea etilen-oxizilor cu compuşi ce au hidrogen mobil, sub influenţa unor derivaţi alcalini ai acestora din urmă [1230].

Se vor reţine în cele ce urmează cîteva studii privind astfel de procese de telomerizare anionică.

La polimerizarea butadienei sau a izoprenului sub influenţa sodiului metalic în hidrocarburi aromatice, ca de exemplu în toluen, s-a constatat un transfer de lanţ în urma căruia se formează polimeri cu masă moleculară scăzută [1231]. Telomerizarea anionică a butadienei conduce în primul stadiu la un compus legat prin carbonii 1,4 în timp ce adiţiile ulterioare în lanţul crescător au loc atît în poziţiile 1,4 cît şi 1,2; astfel de date s-au obţinut atît cu benzil-litiu cît şi cu fenil-izopropil-potasiu.

S. S. Medvedev și colab. [1232—1234] au stabilit în cazul telomerizării izoprenului că aductul inițial este un amestec de doi izomeri în cantități aproape egale.

În conformitate cu datele lui C. D. Broaddus [1235] telomerizarea alcadienelor și arilolefinelor cu hidrocarburi aromatice (telogen), în prezența sodiului metalic are loc conform schemei:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2Na \rightarrow [NaCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2Na]$$

$$[NaCH_2CH{=}CH\,CH_2Na] + 2C_6H_5CH_3 \rightarrow 2C_6H_5CH_2^- \overset{+}{Na} + C_4H_8 \qquad [2-1027]$$

$$C_6H_5CH_2^- \xrightarrow{nC_4H_6} C_6H_5CH_2[C_4H_6]_n^- \quad \text{(creștere)}$$

$$C_6H_5CH_2[C_4H_6]_n^- \xrightarrow{C_6H_5CH_3} C_6H_5CH_2[C_4H_6]_nH + C_6H_5CH_2^- \quad \text{(transfer de lanț)}$$

Sh. Kume și colab. [1236—1239] au cercetat în mod detaliat telomerizarea butadienei într-un amestec de toluen-dioxan la temperatura de 40 °C în prezența sodiului metalic fin dispersat.

Datele cinetice și cele de spectroscopie în infraroșu demonstrează că la concentrații ale toluenului superioare valorii de 2,5 moli/l, fiecare anion crescător de tipul $C_6H_5CH_2[C_4H_6]_n^-$ se întrerupe cu molecule de toluen, cu transferul activității către restul benzilic. Gradul mediu de polimerizare este identic cu lungimea lanțului cinetic și este determinat de raportul concentrațiilor monomerului și toluenului (RH)

$$\overline{GP} = \frac{[C_4H_6]}{[RH]}. \qquad [2-1028]$$

Constanta de transfer de lanț este egală cu 5 și fiecare moleculă de telomer își termină lanțul cu un rest benzilic.

La concentrații ale toluenului sub 2,5 moli/l creșterea telomerilor anionici nu încetează niciodată prin transfer către moleculele acestui dizolvant; în acest caz constanta de transfer de lanț scade la 1,5. Constantele de viteză pentru diferite stadii ale procesului, măsurate la 40—80 °C se modifică cu concentrația toluenului în sistem.

Sh. Kume [1236] arată că pentru reacțiile de transfer de lanț energia de activare (E) poate fi prezentată ca o funcție de entropia de activare (S):

$$E = 17{,}68 + 307 \cdot \Delta S. \qquad [2-1029]$$

Energia liberă de activare (ΔG) se exprimă ca funcție de $(1-1/D)$ în care D este constanta dielectrică globală a amestecului de dizolvanți:

$$\Delta G = (37{,}7 - 0{,}123T)(1 - 1/D) - (18{,}6 - 0{,}119T). \qquad [2-1030]$$

Ecuația probează că energia liberă de activare sau constanta vitezei de creștere a lanțului (k_2) nu depind de concentrația toluenului în condițiile experimentale (307 °K). Cînd există o singură cale de întrerupere a creș-

terii lanţului (numai prin toluen), funcţia molară de distribuţie a telomerilor se exprimă [1239] prin relaţia:

$$f(x) = (1 - p)p^{x-1}, \qquad [2-1031]$$

iar gravimetric cu:

$$h(x) = \frac{(1-p)^2}{1 + \alpha(1-p)}(x + a)p^{x-1}, \qquad [2-1032]$$

în care $(1 - p) = \frac{1}{\overline{GP}_n} = \frac{k_3}{k_2}$, [2—1033]

α — fiind un coeficient; $\overline{GP}_n$ — gradul mediu de polimerizare a telomerului; k_3 — constanta vitezei de întrerupere a lanţului.

Conform datelor lui Sh. Kume şi colab. aceste funcţii corespund rezultatelor experimentale ce privesc compoziţia telomerilor.

Reacţia derivaţilor acizilor α, β-nesaturaţi cu alcolii în prezenţa alcoolaţilor reprezintă unul din cele mai interesante procese. În funcţie de condiţii ea poate decurge:

— ca o simplă adiţie a alcoolului la legături multiple conform regulii Markovnikov;

— ca o reacţie tipică de telomerizare anionică;

— ca o polimerizare anionică dat fiind faptul că desfăşurarea procesului poate fi limitată la formarea de oligomeri cu 10—20 unităţi structurale, sau se pot obţine polimeri solizi cu sute sau mii de molecule de monomer în constituţia lor.

Factorul principal ce influenţează mersul reacţiei este raportul dintre taxogen şi telogen; creşterea excesului de alcool determină scăderea conversiei [1230].

Unele lucrări [1240—1242] au drept obiect interacţiunea alcoolilor cu diferiţi derivaţi ai acizilor α, β-nesaturaţi, în special cu acrilonitrilul.

Studiile recente privind telomerizarea derivaţilor acizilor α, β-nesaturaţi sub influenţa alcoolaţilor metalelor alcaline au condus la următoarea schemă generală [1230]:

$$CH_2{=}CHY + CH_3O^- \rightarrow CH_3O\,CH_2{-}\underset{\underset{Y}{|}}{CH^-} \qquad \text{(iniţierea)}$$

$$CH_3O\,CH_2{-}\underset{\underset{Y}{|}}{CH^-} + nCH_2{=}CH\,Y \rightarrow CH_3O[CH_2{-}\underset{\underset{Y}{|}}{CH}]^-_{n+1} \qquad \text{(creşterea)} \qquad [2-1034]$$

$$CH_3O\left[CH_2{-}\underset{\underset{Y}{|}}{CH}\right]^-_{n+1} + CH_3OH \rightarrow CH_3O[CH_2{-}\underset{\underset{Y}{|}}{CH}]H + CH_3O^- \qquad \text{(transfer de lanţ)}$$

Th. Volker, A. Neumann şi U. Baumann [1243] au cercetat amănunţit telomerizarea metacrilatului de metil în metanol, în prezenţa metilatului de sodiu. Acesta din urmă a fost introdus în proporţie

de 2,5% în timp ce ceilalţi doi componenţi s-au luat în rapoarte diferite. Experimentele s-au efectuat în lipsa urmelor de apă şi bioxid de carbon în prezenţa 2, 4, 6 -dimetilaminometilfenol un inhibitor al polimerizării radicalice.

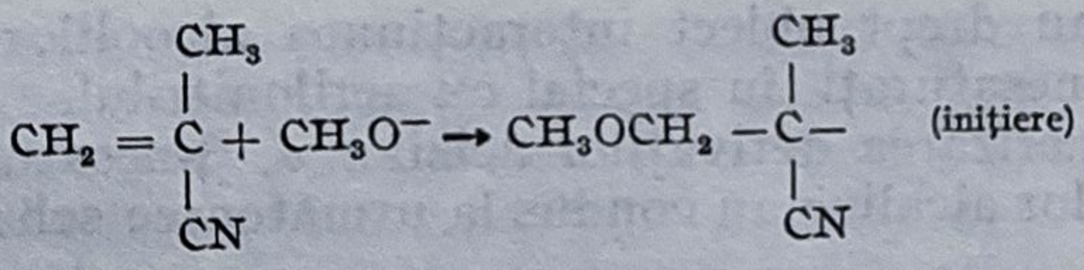
În tabela 173 se prezintă influenţa unor factori asupra acestei reacţii de telomerizare. Datele evidenţiază importanţa raportului monomer-metanol asupra randamentului în telomer; la creşterea cantităţii de metanol randamentul scade brusc şi se observă simpla adiţie a alcoolului la dubla legătură.

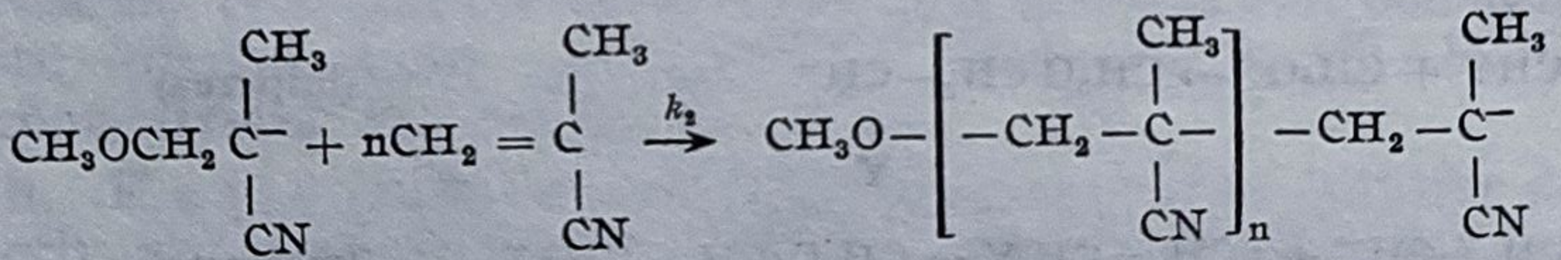
Tabela 173

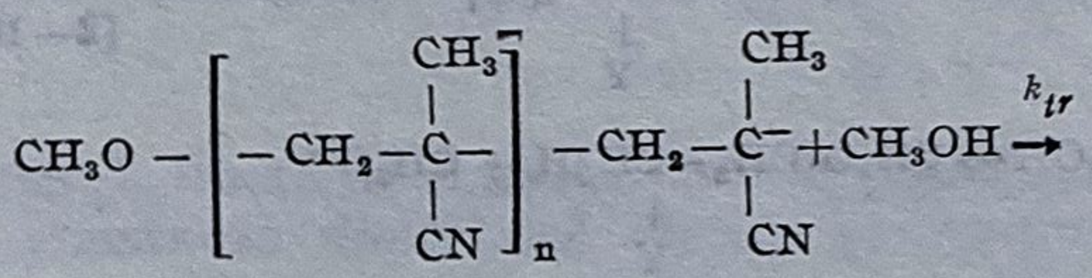
Telomerizarea metacrilatului de metil în metanol în prezenţa metilatului de sodiu [1243]

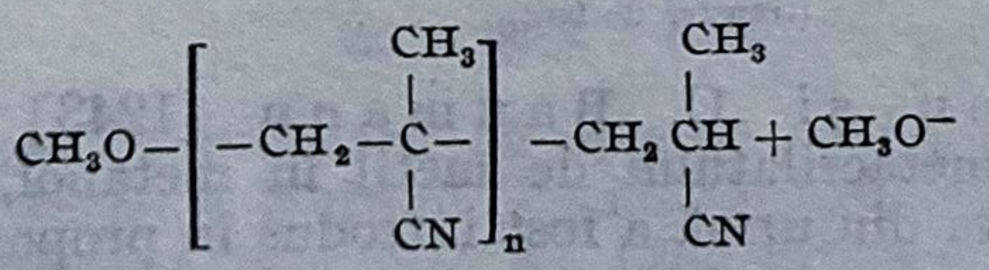
Raportul molar MAM/CH_3OH	Conversia MAM %	Randamentul în telomer, %		
		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
2,5 : 10	87,7	2,4	11	86,6
,0 : 10	85,6	2,9	37,7	59,4
7,5 : 10	75,6	44,6	41	13,6
10 : 10	49,5	89,0	11	0
12 : 10	50,3	100	0	0

Rezultate asemănătoare s-au obţinut de către B. A. Feit, J. Wallach, A. Zilkha [1244] la studiul telomerizării metacrilonitrilului cu metanol în dimetilformamidă, în prezenţa metilatului de potasiu şi atmosferă de azot. Se consideră că procesul decurge după schema de mai jos:


(iniţiere)


(creştere)


[2—1035]


(transfer de lanţ)

Autorii au reuşit să separe în stare pură şi să identifice telomeri cu 2—5 unităţi structurale; ei au stabilit că gradul de polimerizare este legat de raportul componenţilor prin relaţia:

$$\overline{GP} = \frac{k_2}{k_3}\,[\mathrm{MAN}]/[\mathrm{CH_3OH}] \qquad [2-1036]$$

O parte din date sînt prezentate în tabela 174.

Tabela 174

Telomerizarea metacrilonitrilului cu metanol [1244]

[MAN] mol/l	$[CH_3OK]$ mol/l × 10^2	[MAN]/$[CH_3OH]$	Durata, min.	Temp., °C	MAN reacţionat %	$\overline{GP}$	$K = \frac{k_2}{k_3}$
3,57	18,06	0,99	120	22	71	2,17	2,17
3,75	18,00	1,39	120	0	100	3,71	2,67
3,57	12,90	1,43	120	0	92	2,80	1,95
1,79	7,20	1,43	90	5	83	3,90	2,72
3,57	12,90	1,79	120	0	95	3,86	2,15
2,39	10,32	1,91	130	0	99	5,47	2,85

Pentru cazul telomerizării olefinelor — ca de exemplu a stirenului cu amoniacul sau cu amine în prezenţa metalelor alcaline sau a derivaţilor lor — se admite aceeaşi schemă ca cea a polimerizării stirenului în amoniac lichid în prezenţa amidurilor metalelor alcaline [1230].

Anionul amidură se poate regenera de exemplu prin reacţia metalului alcalin cu amine:

$$R_2NH + Mt \rightarrow R_2N^- + Mt^+ + H \qquad [2-1037]$$

sau conform schemei:

$$RCH = CH_2 + 2Mt \rightarrow Mt - CHR - CH_2 - Mt$$

$$Mt - CHR - CH_2 - Mt + 2HNR_2 \rightarrow RCH_2 - CH_3 + 2R_2N^- + 2Mt^+ \qquad [2-1038]$$

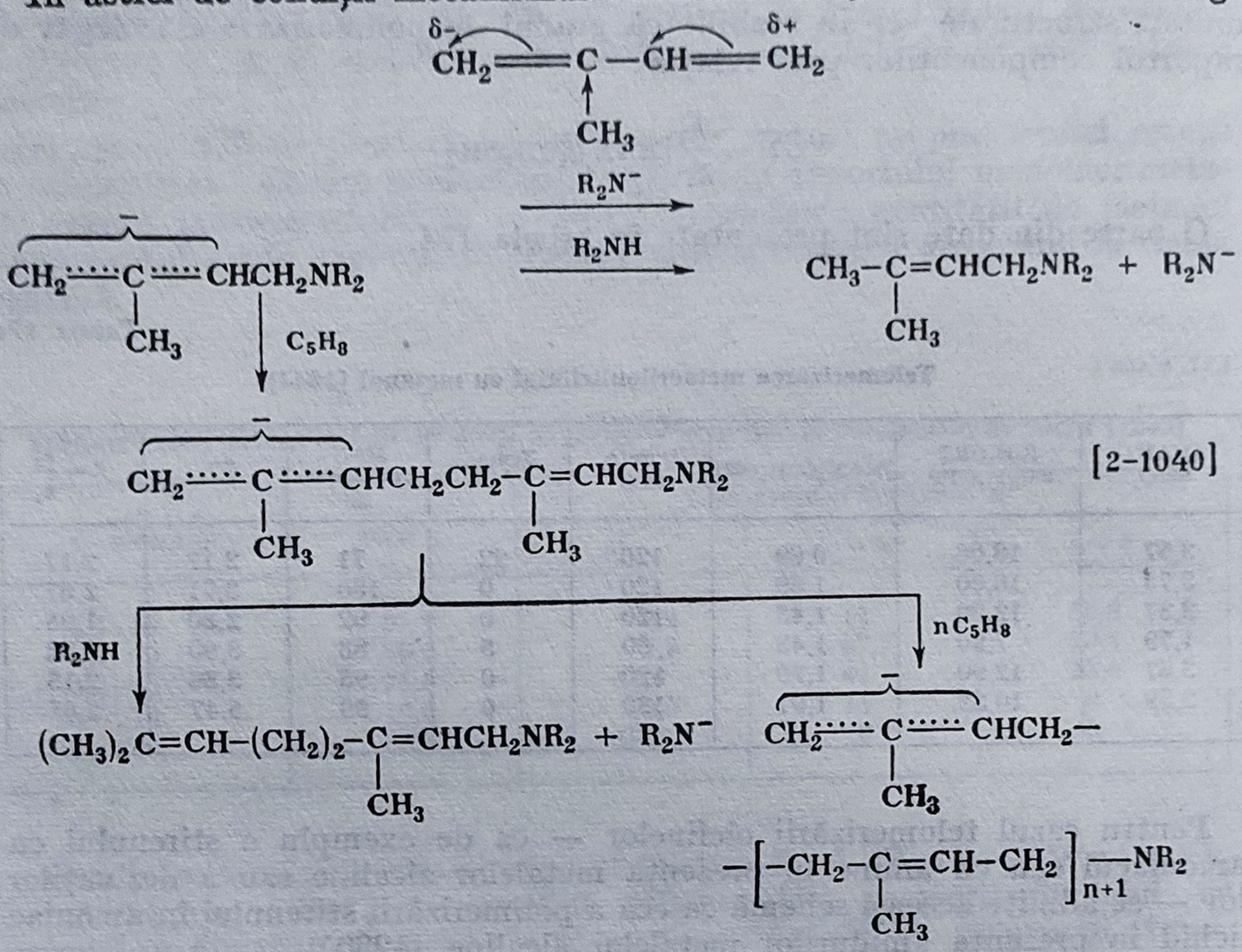
Anionul amidură se leagă la olefină formînd un carbanion care, fie că intră în reacţie cu o altă moleculă de olefină, fie că reacţionează cu amina cu transfer de lanţ:

$$R_2N^- + RCH = CH_2 \rightarrow R\overline{C}HCH_2NR_2$$

$$R\overline{C}HCH_2NR_2 + RCH = CH_2 \rightarrow R\overline{C}HCH_2\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}HCH_2NR_2 \qquad [2-1039]$$

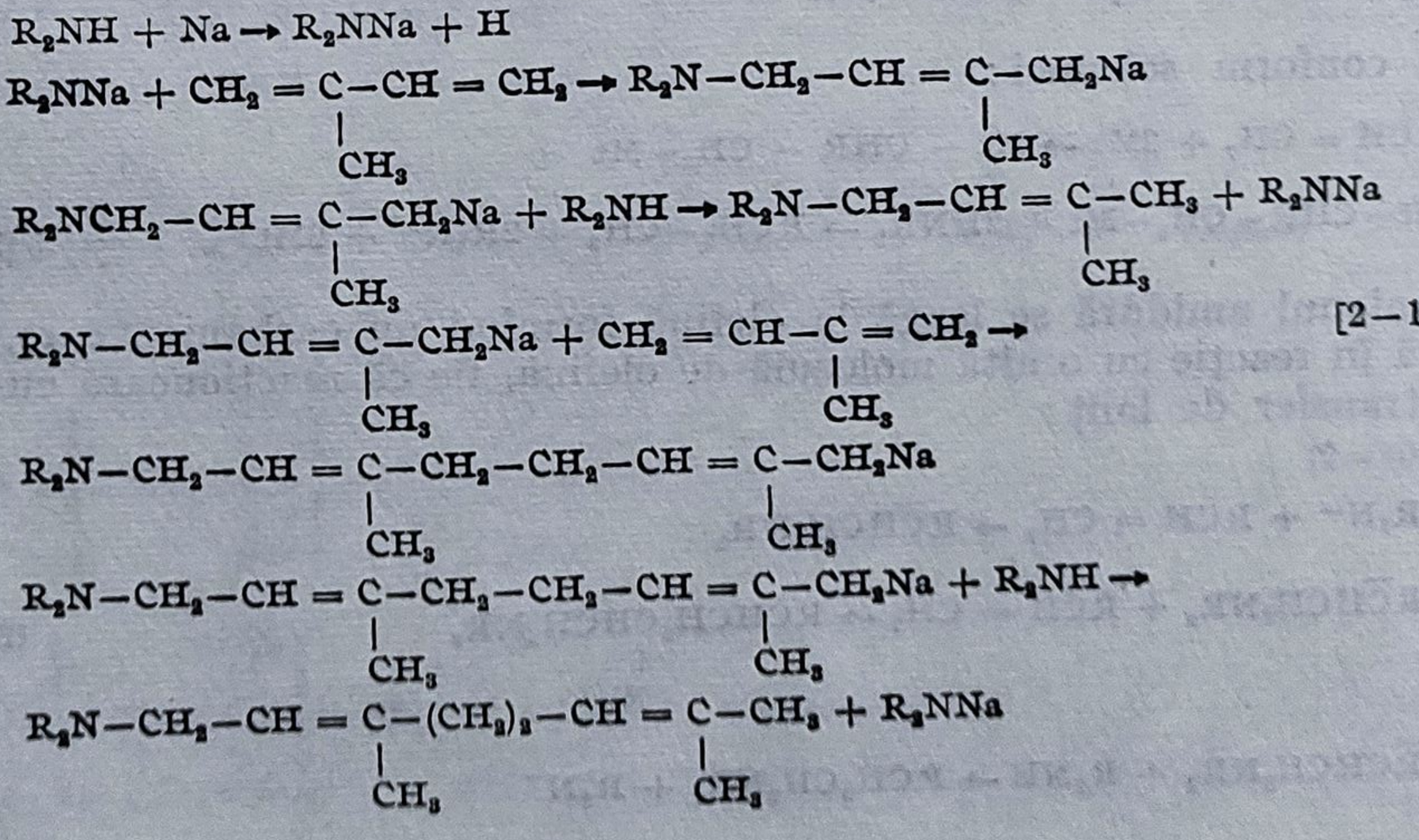
$$\overline{R}CHCH_2NR_2 + R_2NH \rightarrow RCH_2CH_2NR_2 + R_2N^-$$

În astfel de condiţii mecanismul telomerizării 1,3-dienelor este analog:



[2–1040]

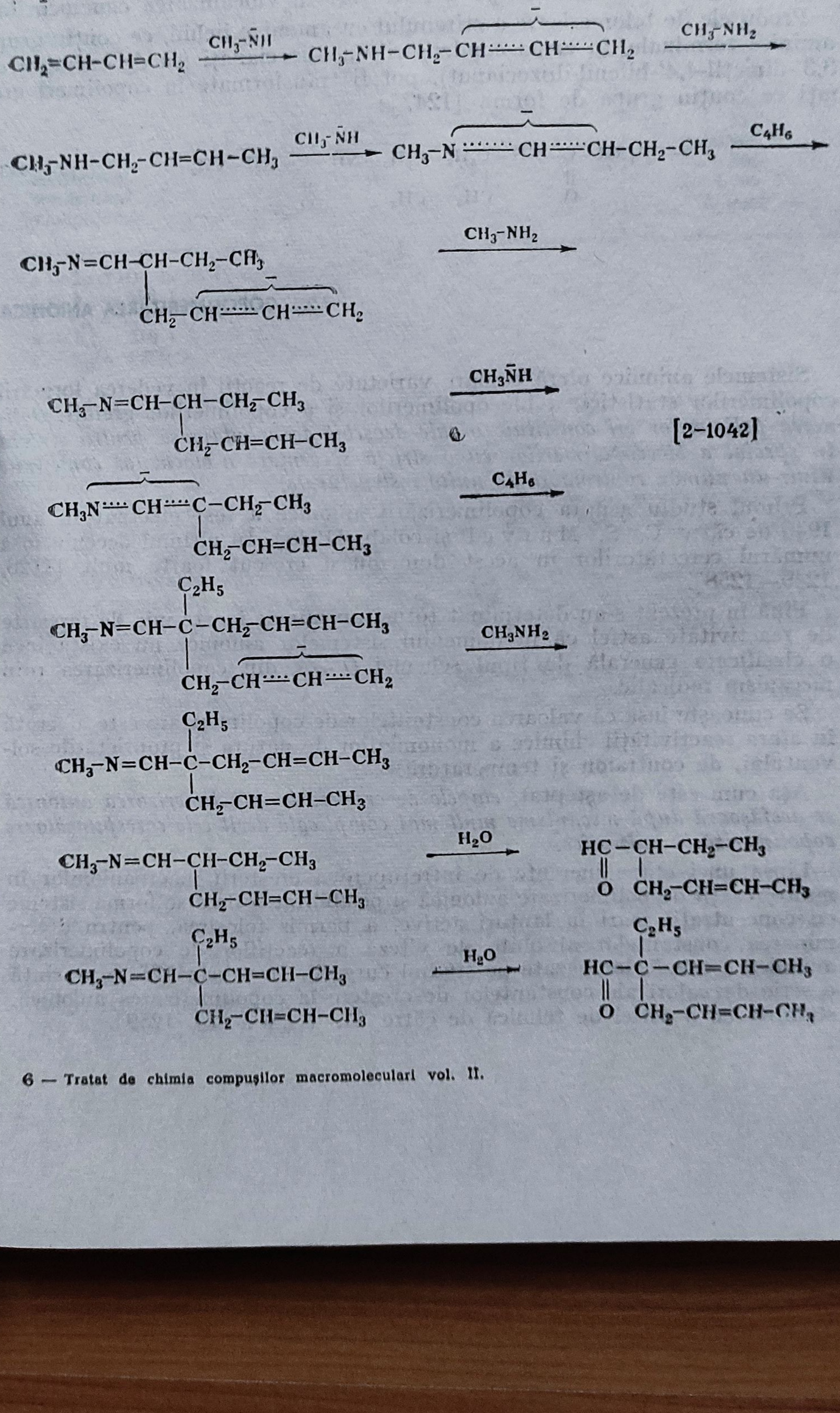
G. T. Martirosian şi colab. [1245] consideră învechit punctul de vedere — prezentat în schema de mai jos — conform căruia compusul organometalic ar participa la reacţie:



[2–1041]

Totuşi trebuie avut în vedere faptul că în procesele de telomerizare anionii acţionează cel mai probabil sub forma perechilor de ioni.

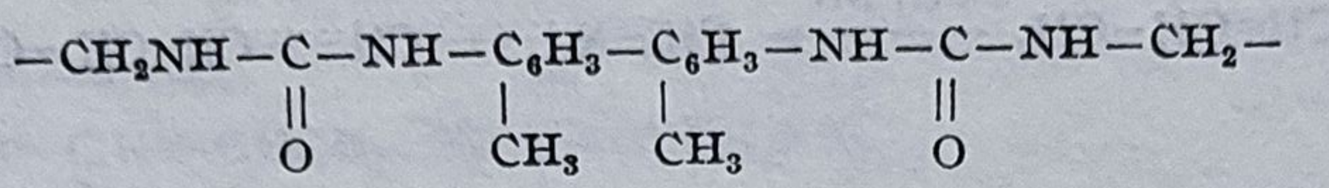
E. A. Z u e c h şi colab. [1246] consideră că formarea aldehidelor — la tratamente hidrolitice — ca produse de reacţie a dienelor cu aminele este corespunzător reflectată de următoarea schemă:



[2-1042]

În privința posibilităților de realizare practică a produselor telomerizării anionice, se cunoaște faptul că plecînd de la diene și amine se pot realiza insecticide cu eficiență ridicată, fie că se utilizează aducții simplii sau telomerii superiori. De asemenea aducții aminelor aromatice cu dienele (N-alchenil-aril-aminele) în urma condensării cu aldehide sau cetone formează rășini ce pot fi folosite drept acceleratori în vulcanizarea cauciucurilor.

Produsele de telomerizare a stirenului cu amoniac lichid, ce conțin grupe aminice terminale, în urma condensării cu diizocianați (ca de exemplu cu 3,3′-dimetil-4,4′-bifenil-diizocianat), pot fi transformate în copolimeri grefați ce conțin grupe de forma [1247]:



[2—1043]

2.9.3. COPOLIMERIZAREA ANIONICA

Sistemele anionice oferă o mare varietate de reacții în vederea formării copolimerilor statistici, a blocopolimerilor și a copolimerilor grefați. *Obținerea polimerilor vii constituie o cale deosebit de avantajoasă pentru sinteza în special a bloccopolimerilor cu o strictă secvențare a blocurilor constituite dintr-un număr controlabil de unități structurale.*

Primul studiu asupra copolimerizării anionice a fost efectuat în anul 1946 de către C. S. Marvel și colab. [1248]. În ultimul deceniu însă numărul cercetătorilor în acest domeniu a crescut foarte mult [1126, 1249—1258].

Pînă în prezent s-au determinat totuși un număr foarte mic de rapoarte de reactivitate astfel că în domeniul sistemelor anionice nu există încă o clasificare generală de tipul schemei $Q - e$ din copolimerizarea prin mecanism radicalic.

Se cunoaște însă că valoarea constantelor de copolimerizare este afectată în afara reactivității chimice a monomerilor de natura și proprietățile solventului, de contraion și temperatură.

Așa cum este de așteptat, *etapele de creștere în copolimerizarea anionică se desfășoară după mecanisme mult mai complicate decît cele corespunzătoare copolimerizării radicalice.*

Lipsa unei etape inerente de întrerupere a creșterii macroanionilor în multe reacții de polimerizare anionică și posibilitatea de a se forma sisteme cu concentrații mari în lanțuri active, a permis folosirea, pentru determinarea constantelor absolute de viteză a reacțiilor de copolimerizare anionică a tehnicelor bazate pe studiul curgerii. În tabela 175 se prezintă o serie de valori ale constantelor de creștere la copolimerizarea anionică, stabilite cu o astfel de tehnică de către M. Szwarc [1259].

Tabela 175

Constantele absolute de viteză în etapa de creştere la copolimerizarea anionică[a] [1259]

M_1	M_2	k_{12} $1 \times mol^{-1} \times s^{-1}$
Stiren[b]	α-Metilstiren	27
	α-Metilstiren	530
	p-Metilstiren	180
	p-Metoxistiren	50
	p-*t*-Butilstiren	110
	2,4-Dimetilstiren	120
	2-Vinilpiridină	⩾50.000
α-Metilstiren[c]	Stiren	1.200
p-Metilstiren[d]	Stiren	1.000
2-Vinilpiridină[e]	Stiren	f. mică

a — În THF, la 25°C, contraion Na^+
b — $k_{11} = 950\ 1 \times mol^{-1} \times s^{-1}$
c — $k_{11} = 2{,}5\ 1 \times mol^{-1} \times s^{-1}$
d — $k_{11} = 210\ 1 \times mol^{-1} \times s^{-1}$
e — $k_{11} = 4\,500\ 1 \times mol^{-1} \times s^{-1}$

Datele tabelei 175 arată că pentru unii monomeri derivaţi ai stirenului, ar fi de aşteptat la reacţii de adiţie anionică efecte polare. Grupele metilice, nucleofile, tind printr-un efect inductiv să micşoreze reactivitatea unui monomer dat atunci cînd substituie hidrogenii din poziţiile *o*, *p* sau α de la dubla legătură. Influenţa unor astfel de grupe asupra scăderii reactivităţii monomerului este mai însemnată decît asupra creşterii reactivităţii grupei finale a macroanionilor.

Copolimerizarea stirenului cu derivaţii săi *p*-substituiţi ascultă de relaţia lui Hammett avînd $\rho = +5{,}0$ [1006]. Este de reţinut faptul că pentru copolimerizarea radicalică şi cationică a stirenilor substituiţi, $\rho = +0{,}5$ respectiv $-2{,}03$.

La un acelaşi sistem, stiren + 2-vinilpiridină, constantele de copolimerizare radicalică (r_1 şi r_2) se deosebesc foarte mult de cele stabilite în cazul mecanismului anionic [1259, 1260].

Copolimerizarea	
prin radicali liberi	*anionic*
$r_1 = 0{,}55$	$r_1 < 0{,}02$
$r_2 = 1{,}1$	$r_2 > 4500$

Copolimerizarea prin radicali liberi a acestor doi monomeri permite obţinerea unui copolimer statistic cu o uşoară afinitate pentru 2-vinilpiridină. Spre deosebire de acest caz copolimerizarea anionică, conduce, la conversii scăzute către homopolimerul de poli-(2-vinilpiridină). Această comportare este identică cu cea observată la copolimerizarea prin mecanism radicalic a sistemului stiren ($r_1 = 55$)-acetat de vinil ($r_2 = 0{,}01$), explicată prin efecte de rezonanţă.

Reactivitatea mai mare a 2-vinilpiridinei în copolimerizarea anionică se crede că aparţine fie unei uşurinţe mai accentuate a nucleului piridinic de a stabiliza o pereche de electroni prin rezonanţă, fie unor efecte fizice ca solvatarea monomerului, asocierii contraionului sau agregării grupelor finale, mult diferite pentru stiren în comparaţie cu 2-vinilpiridina. Prin astfel de efecte fizice se explică şi reactivitatea neobişnuită observată la copolimerizarea anionică a stirenului cu dienele.

Astfel, deşi viteza de homopolimerizare anionică a stirenului cu contraion Li^+ este mult mai mare decît cea a 1,3-butadienei sau a izoprenului, copolimerizarea stirenului cu oricare dintre aceste diene furnizează un copolimer, care conform datelor lui Ju. L. Spirin şi colab. [1123] ca şi a altor cercetători [1261, 1262] conţine proporţii însemnate de monomer dienic. În esenţă, viteza iniţială a copolimerizării este aceeaşi cu cea a homopolimerizării; aceste rezultate au fost atribuite coordinării preferenţiale a dienei de către contraionul Li^+.

M. Morton şi F. R. Ells [1263] stabilesc constantele de copolimerizare şi valorile vitezei absolute pentru sistemul butadienă (M_1)-stiren (M_2) la copolimerizarea cu contraion de Li, în doi solvenţi diferiţi, benzen ($r_1 = 3$, $r_2 = 0{,}06$) şi ciclohexan ($r_1 = 26$, $r_2 < 0{,}04$). Ei relevă ca foarte rapidă creşterea „încrucişată" a unei grupe finale de stiril-litiu cu butadienă (k_{21}) în comparaţie cu reacţiile de autocreştere, fie a stiril-litiului (k_{22}), fie a butadienil-Li (k_{11}).

A. F. Johnson şi D. J. Worsfold [1256] au determinat pentru sistemul de mai sus (în ciclohexan la 40°C) următoarele valori ale constantelor vitezelor reacţiilor de creştere: $k_{11} = 6{,}6 \times 10^{-3}$; $k_{22} = 3{,}2 \times 10^{-2}$; $k_{12} = 2{,}4 \times 10^{-4}$; $k_{21} = 0{,}81 \times \text{mol}^{-1}\,\text{s}^{-1}$. O interpretare logică a datelor poate fi bazată pe reactivitatea diferită a anionului faţă de monomer; explicaţie asemănătoare cu cea cunoscută în cazul copolimerizării radicalice a stirenului cu acetatul de vinil. Cu toate acestea, C. G. Overberger şi colab. [1264] spre a justifica comportarea stirenului la copolimerizare cu p-metilstiren şi *p*-(*t*-butil)-stiren au sugerat posibilitatea unei solvatări preferenţiale a contraionilor de Li de către monomeri.

Aşa cum rezultă din tabelele 176 şi 177 copolimerizarea stirenului cu 1,3-butadiena este sensibilă la solvenţi de tip baze Lewis şi la temperatură.

Tabela 176

Copolimerizarea stirenului cu 1-3-butadienă la 30°C, în *n*-heptan în prezenţa contraionilor Li^+ şi a THF [1265]

Raportul molar, THF : iniţiator	Stiren %, în copolimerul iniţial
0,0	10
0,04	11
0,4	34
1,0	30
20	34

Tabela 177

Efectul naturii solventului şi a temperaturii asupra copolimerizării stirenului cu 1,3-butadiena[a]

Solventul	Temp. de copolimerizare, °C	Stiren (M_1) în copolimerul iniţial, %	r_1	r_2
Toluen	25	9—0	0,1	12,5
Trietilamină	25	20	0,3	5,5
Eter etilic	25	33	—	—
THF[b]	30	34	—	—
THF	—30	85	8±1	0,2±0,1
Benzen[c]	29	—	0,06	3,0

a — Contraion Li+ [1123]; *b* — [1265]
c — [1263]; $k_{11} = 0{,}06$; $k_{12} = 1{,}2$; $k_{22} = 0{,}018$; $k_{21} = 0{,}006$ $l.mol^{-1}.\ s^{-1}$

Rezultate asemănătoare se cunosc pentru cazul copolimerizării sistemului stiren-izopren [1123, 1266, 1287] şi a 1,3-butadienei + izopren [1261].

Datele tabelei 178 se referă la influenţa polarităţii solventului şi a temperaturii asupra copolimerizării stirenului cu izoprenul. Acţiunea contraionului asupra unui astfel de sistem este prezentată în tabela 179.

Tabela 178

Copolimerizarea stirenului cu izoprenul

Solventul	Temp. de copolimerizare, °C	Stiren (M_1) în copolimerul iniţial, %	r_1	r_2
În masă	25	15	—	—
Benzen[c]	25	15	—	—
Toluen[b,d]	27	12	0,25	9,5
Trietilamină[b,c,d]	27(25)	48(59)	0,8	1,0
Eter etilic[c]	25	68	—	—
THF[b,c]	27(25)	82(80)	9	0,1
THF[b]	—35	97	40	0

a — contraion Li+; *b* — [1123]; *c* — [1266]; *d* — [1267]

Tabela 179

Influenţa naturii contraionului asupra copolimerizării stirenului cu izoprenul la 25°C [1266]

Solventul	Stiren % în copolimerul iniţial	
	Contraion Li+	Contraion Na+
Benzen	15	66
Ciclohexanonă	15	66
Trietilamină	59	77
Eter etilic	68	75
THF	80	80

Datele tabelei 179 arată o foarte mare deosebire în ceea ce privește compoziția copolimerilor obținuți cu cei doi contraioni; deosebirea poate fi atribuită diferențelor de solvatare a celor doi cationi de către solvenții baze Lewis.

Se remarcă de asemenea că diferențele în ce privește compoziția copolimerului pot fi evitate prin folosirea unor dizolvanți cu o putere mare de coordinare; este probabil că în prezența acestora, grupele finale active reacționează cu ambii contraioni, indiferent de natura lor, sub forma carbanionilor liberi.

Influențe însemnate ale naturii contraionului s-au observat de asemenea la copolimerizarea anionică a derivaților stirenului; în schimb la copolimerizarea acrilonitrilului cu metacrilatul de metil nu s-au constatat astfel de efecte.

2.9.4. POLIMERIZAREA ANION-COORDINATIVĂ

Descoperirea influenței naturii catalizatorilor asupra structurii polimerului a deschis, în ultimii ani, calea spre reglarea microstructurii compușilor macromoleculari. Cu această ocazie a apărut posibilitatea elucidării a două probleme importante și anume:

— care sînt condițiile necesare pentru obținerea unui polimer cu o structură determinată și

— care este corelația dintre microstructura lanțurilor macromoleculare și proprietățile lor chimice și fizico-mecanice. Pentru exemplificare, edificatoare este realizarea unui poliizopren identic cu cel care constituie cauciucul natural.

Primele cauciucuri sintetice erau în multe privințe inferioare față de acesta din urmă, întrunind doar parțial proprietățile cauciucului natural. Dezvoltarea chimiei polimerilor înalți a permis sinteza unor cauciucuri ce depășesc poliizoprenul natural în privința stabilității la solvenți organici (copolimerul butadien-acrilonitril), la medii agresive (florcauciucul), la temperaturi ridicate (cauciucul siliconic).

De-abia în anul 1956, s-a realizat, cu ajutorul a două tipuri diferite de catalizatori și anume: Li-metalic, catalizatorii complecși Ziegler-Natta, un elastomer cu o microstructură asemănătoare cu cea a cauciucului natural.

Prezența contraionului la polimerizarea anionică influențează, așa cum s-a arătat, evident microstructura polidienelor.

Izoprenul este capabil să polimerizeze prin mecanism anionic cu Li metalic în mediu de hidrocarburi și cu alchil-derivați ai Li conducînd la un poliizopren cu 93—94% structuri 1,4-cis; celelalte metale alcaline și derivații lor organici formează poliizopren cu numai 50% unități 1,4-cis.

S-a verificat că şi în cazul butadienei Li manifestă proprietăţi stereospecifice mai accentuate decît celelalte metale.

R. Stearns şi L. Forman [1268] studiind microstructura poliizoprenului, funcţie de natura metalului alcalin folosit obţin datele din tabela 180.

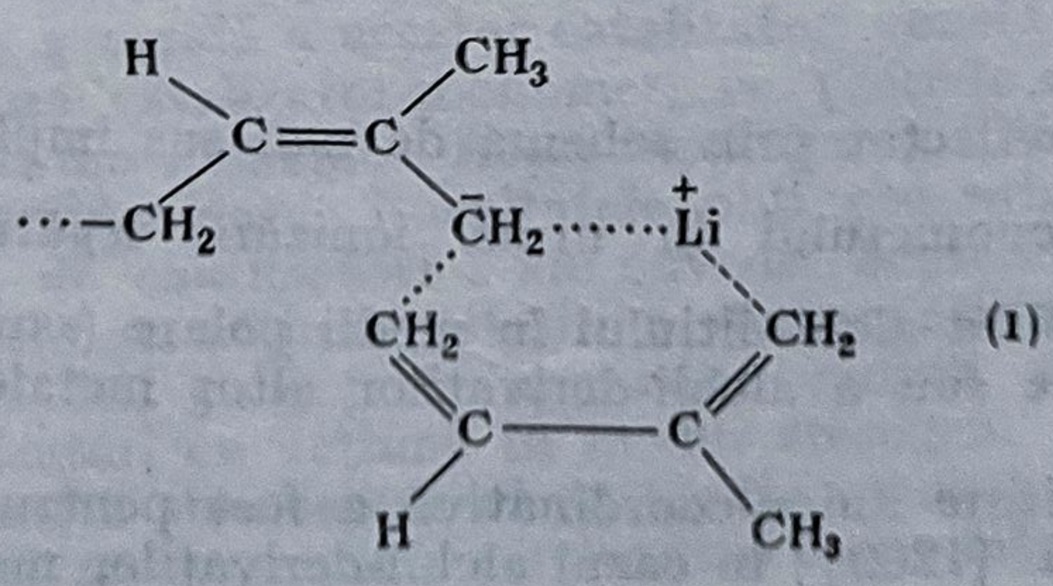
Tabela 180

Microstructura poliizoprenului obţinut cu diferite metale alcaline [1268]

Natura metalului	Unităţi, %			
	1,4		3,4	1,2
	Cis	Trans		
Litiu	94	0	6	0
Natriu	0	43	51	6
Kaliu	0	52	40	8
Rubidiu	5	47	39	8
Cesiu	4	51	36	8

Stereospecificitatea pronunţată a Li şi a derivaţilor săi organici provine din poziţia sa între celelalte metale alcaline; Li *posedă cea mai mică rază ionică dintre toate metalele şi de aici şi un înalt potenţial de ionizare.* Este de remarcat totodată că legătura $\rangle$C—Li este cea mai puţin ionică în comparaţie cu alte legături $\rangle$C—Mt. Datorită unei astfel de particularităţi, Li se prezintă ca cel mai eficient metal în privinţa formării complecşilor de tranziţie cu structură compactă, complecşi în care se conservă legătura $\rangle$C—Li.

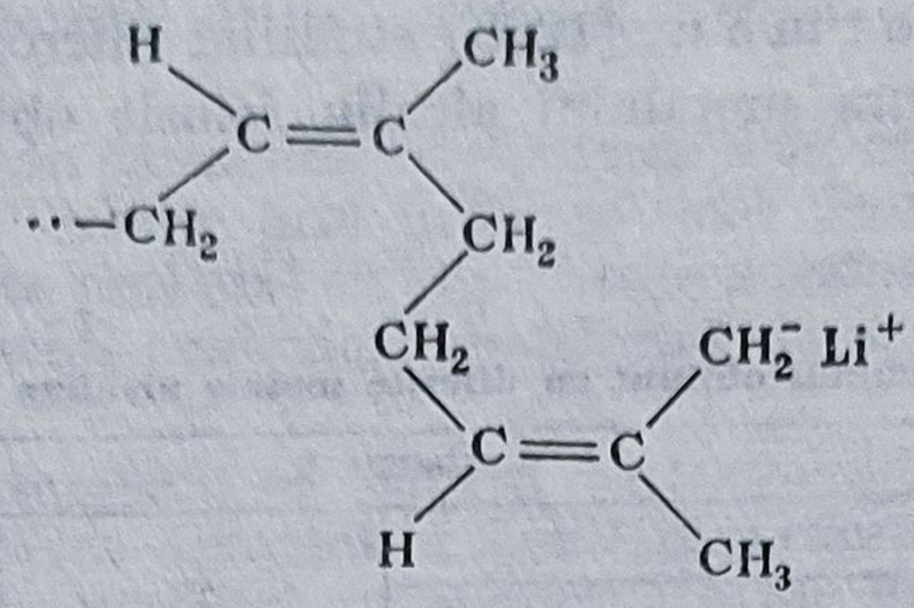
Se presupune că polimerizarea izoprenului sub influenţa Li sau a alchillitiului trece prin stadiul formării complexului ciclic cu 6 termeni ce favorizează fixarea ordonată a unităţilor catenei macromoleculare după tipul cis-1,4.



[2-1044]

(1)

Stabilitatea unui astfel de complex este hotărîtoare pentru formarea macromoleculelor cu structura :



[2–1045]

În cazul în care stabilitatea complexului (*I*) este redusă, nu se manifestă efectul de stereoregularitate, iar dacă este excesivă, în general nu se produce polimerizarea.

De aici poate rezulta cauza sensibilităţii deosebite a microstructuri polimerilor faţă de urmele de impurităţi ale unor agenţi capabili de complexare.

În prezenţa unor compuşi de tipul eterilor sau aminelor, datorită formării complecşilor de forma $RLi \cdot OR'_2$ sau $RLi \cdot NR'_3$, se slăbeşte într-o oarecare măsură legătura $\rangle C^- \ldots Li^+$ fapt ce face posibilă disocierea ei şi o dată cu aceasta încetarea acţiunii stereoregulatoare a contraionului. Celelalte metale alcaline nu manifestă stereospecificitate la polimerizarea izoprenului deoarece întărirea caracterului metalic, al contraionului (scăderea potenţialului de ionizare) conduce la creşterea caracterului ionic al legăturii $\rangle C—Mt$. Aceasta exclude formarea de preferinţă a complexului de tranziţie (*I*).

S-a verificat faptul că numărul diferiţilor complecşi de tranziţie (în etapa de creştere) coincide cu numărul tipurilor de unităţi ale catenei macromoleculare. Pentru poliizopren pot fi presupuse, în special, 6 diferite forme izomere.

Faptele prezentate au condus la clasificarea mecanismelor de polimerizare (ce se desfăşoară sub influenţa compuşilor organo-metalici) în două tipuri :

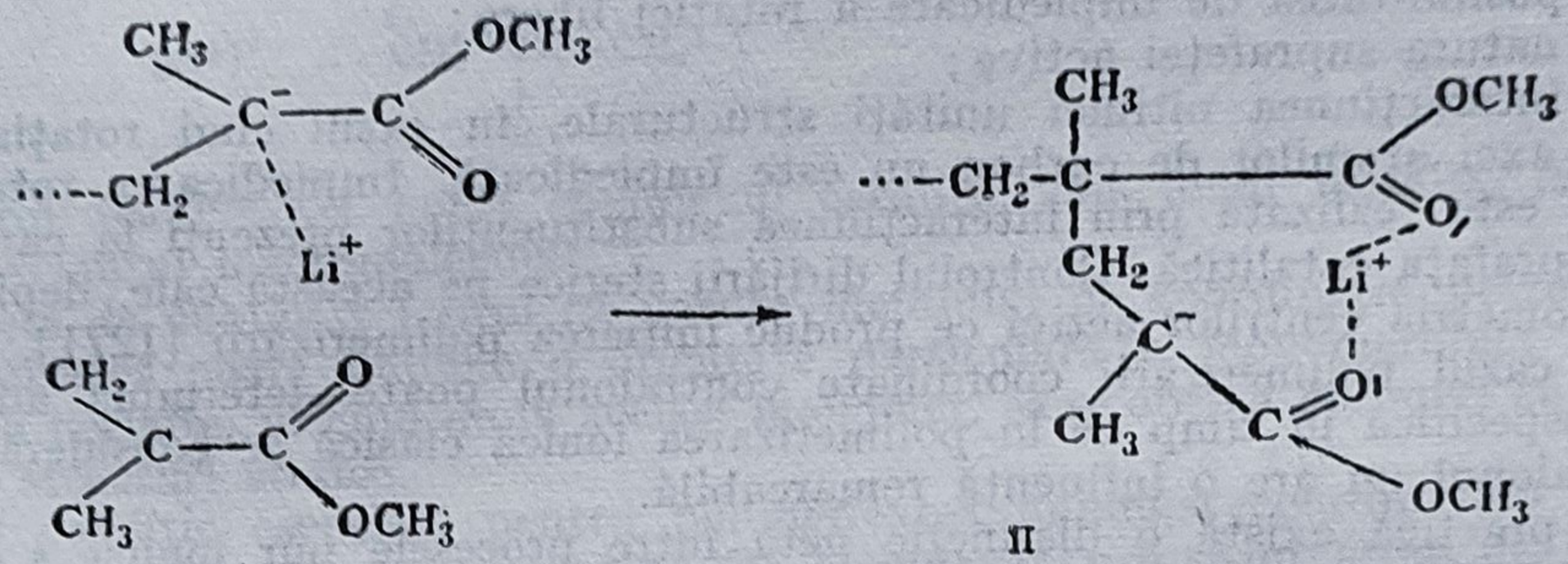
— *anionic* ;
— *anionic-coordinativ*.

Mecanismul anionic reflectat prin schema de mai sus implică adiţia în lanţ a moleculelor monomerului în urma ionizării legăturii $\rangle C^- Mt^+$ ce se realizează la folosirea alchil-litiului în medii polare (sau în prezenţa agenţilor de complexare sau a alchil-derivaţilor altor metale alcaline în alţi solvenţi).

Noţiunea de polimerizare anion-coordinativă a fost pentru prima oară folosită de G. Natta [1269] ; în cazul alchil-derivaţilor metalelor alca-

line, un astfel de mecanism poate fi realizat numai cu derivaţii de Li în mediu de hidrocarbură. Se presupune în cadrul acestui mecanism că actul de legare a monomerului este precedat de formarea unui complex coordinativ între atomul de Li şi legătura dublă a monomerului ca în complexul ciclic (*I*).

Catalizatorii organo-litici manifestă o stereospecifitate asemănătoare şi în cazul monomerilor din seria olefinică. Bineînţeles că în această situaţie stereoregularitatea are un alt caracter, fiind vorba de polimeri *izo-* şi *sindio*-tactici. De exemplu polimerizarea metacrilatului de metil, într-un mediu de hidrocarbură în prezenţa compuşilor organo-litici conduce la formarea poli-(metacrilatului de metil) izotactic. Se presupune că în această situaţie este posibilă formarea unui complex de trecere ce favorizează obţinerea unui polimer izotactic:



II

[2–1046]

Fără îndoială că structurile complecşilor de tranziţie (*I* şi *II*) sînt doar ipotetice. Totuşi este cert faptul că există o corelaţie directă între formarea preponderentă a polimerilor stereoregulaţi şi influenţa contraionului asupra înserării ordonate a moleculelor de monomer.

Prezenţa agenţilor de complexare în polimerizarea sub influenţa compuşilor organo-metalici determină schimbări importante atît în cinetica procesului cît şi în structura polimerilor formaţi. Se cunosc sisteme catalitice complexe constituite din 2 sau mai mulţi componenţi, sisteme ce se caracterizează printr-o activitate pronunţată şi stereospecificitate. Printre acestea menţionăm: catalizatorii alfini, catalizatorii Ziegler-Natta, unii oxizi, compuşi ai metalelor grupei a VIII-a etc.

Trăsătura generală a acestor catalizatori constă în formarea complecşilor de coordinare catalizator-monomer, ce precede desfacerea heterolitică a unei legături din monomer. Acest mecanism a fost observat şi la alţi catalizatori de polimerizare. Rezultatele obţinute prin aplicarea în practică a unor astfel de catalizatori s-au dovedit deosebit de importante [1269].

Substanţele cu acţiune catalitică stereospecifică se pot grupa în:

— catalizatori cu acţiune în mediu omogen, şi

— catalizatori cu acţiune în mediu eterogen.

Polimerizarea stereospecifică în mediu omogen este posibilă atunci cînd substituenţii monomerului, dizolvantul sau contraionul favorizează adiţia

numai în una din poziţiile spaţiale posibile. Din datele existente se pare că cele mai frecvente cazuri de dirijare sterică sînt cele ce se datoresc contraionului. Realizarea sau favorizarea unei legări stereoregulate este condiţionată de prezenţa contraionului în imediata apropiere de capătul macroionului crescător. Contraionul poate fi ecranat în mod asimetric faţă de atacul monomerului sau poate fi coordinat la unul din substituenţii unităţii terminale [1270].

Polimerizarea stereospecifică în mediu eterogen este condiţionată de stereochimia reacţiei iniţiale; ea poate decurge fie prin înserarea monomerului între iniţiator şi suprafaţa catalitică, fie printr-un mecanism de deplasare.

Dintre factorii determinanţi ai stereospecificităţii în mediu eterogen menţionăm:

— posibilitatea de împiedicare a rotaţiei libere;

— natura suprafeţei active;

— interacţiunea ultimei unităţi structurale, în cazul cînd rotaţia în jurul axei atomilor de carbon nu este împiedicată. Impiedicarea rotaţiei libere este realizată prin interacţiunea substituenţilor prezenţi la carbon cu suprafaţa catalitică. Controlul dirijării sterice pe această cale, depinde de geometria centrilor activi ce produc iniţierea polimerizării [1271].

În cazul polimerizării coordinate contraionul poate determina adiţia stereospecifică în timp ce în polimerizarea ionică clasică se consideră că contraionul nu are o influenţă remarcabilă.

În practică există o distincţie netă între procesele pur ionicie ş cele coordinate ionic, deşi multe procese descrise uzual ca pur ionice implică de asemenea o precomplexare a monomerului cu catalizatorul.

Catalizatorii capabili de coordinare ionică sînt complecşi cu deficit de electroni ce conţin un metal cu tendinţă de a forma complecşi şi de a coordina moleculele de monomeri.

Metalele folosite frecvent drept componente ce acţionează printr-un mecanism ionic-coordinativ sînt cîteva elemente din grupele I, II şi III ale sistemului periodic ca de exemplu Li, Be, Mg, Al, prezente în compuşi organo-metalici şi cîteva metale de tranziţie ca Ti, V, Cr, Mo, Ru, Co, Ni, prezente într-o stare de valenţă inferioară.

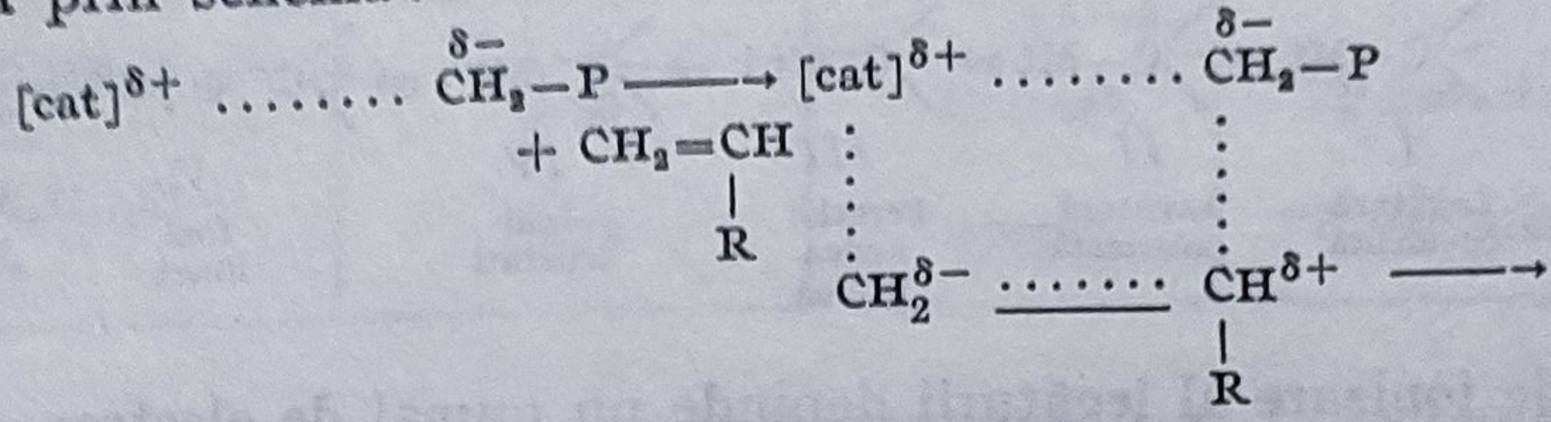
Coordinaţia cu monomerul implică suprapunerea electronilor π ai dublei legături cu orbitalii hibrizi sp ai metalului; în cazul metalelor de tranziţie complexarea decurge prin intermediul orbitalilor d, vacanţi.

La polimerizarea unor monomeri vinilici, ca de exemplu a celor ce conţin atomi cu perechi de electroni neparticipanţi ca oxigenul sau azotul, coordinarea poate implica aceste perechi în adiţia la legături duble. Complecşii astfel formaţi sînt mai stabili decît cei obţinuţi prin coordinări ce implică numai electronii π ai legăturii duble vinilice.

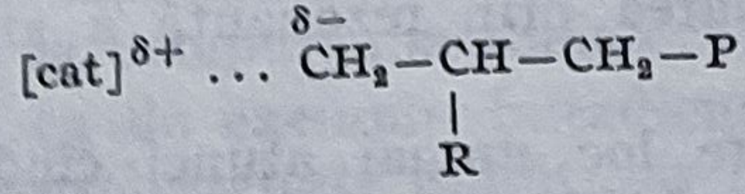
În polimerizările ionice pot fi deosebite următoarele două cazuri: atomul de carbon terminal al macroionului crescător poate prezenta o sarcină parţial negativă δ^- (coordinare anionică) sau una parţial pozitivă δ^+ (coordinare cationică).

În ambele cazuri creşterea macroionilor implică:
— coordinarea monomerului cu contraionul catalizatorului;
— inserarea legăturii duble polarizate a monomerului la legătura polarizată dintre contraion şi unitatea terminală a macroionului crescător.

În cazul polimerizării anion-coordinative a olefinelor reacţia poate fi prezentată prin schema:



[2—1047]



Prin $[cat]^{\delta+}$ s-a notat complexul catalitic sau ionul metalic, iar cu P — lanţul macromolecular.

Este de subliniat faptul că natura metalului de coordinaţie prezent în catalizator poate impune o orientare particulară a monomerului; acest lucru permite, plecînd de la acelaşi monomer, să se obţină polimeri cu diferite structuri sterice.

O condiţie esenţială pentru polimerizarea anionică coordinativă, deja amintită, este ca monomerul să fie complexat printr-un atom de metal din sistemul de catalizatori, înainte de înserarea sa într-o legătură metal-carbon, atomul de carbon al acestei legături avînd sarcina parţial negativă.

Majoritatea catalizatorilor folosiţi conţin compuşi organo-metalici ai Li, Be, Mg, Al. Li în special are o putere redusă de a atrage, electronul şi coordinează dubla legătură a monomerului. După cum rezultă din tabela 181 această proprietate este evidentă pentru acele metale ce-s caracterizate printr-o rază ionică mică [1272].

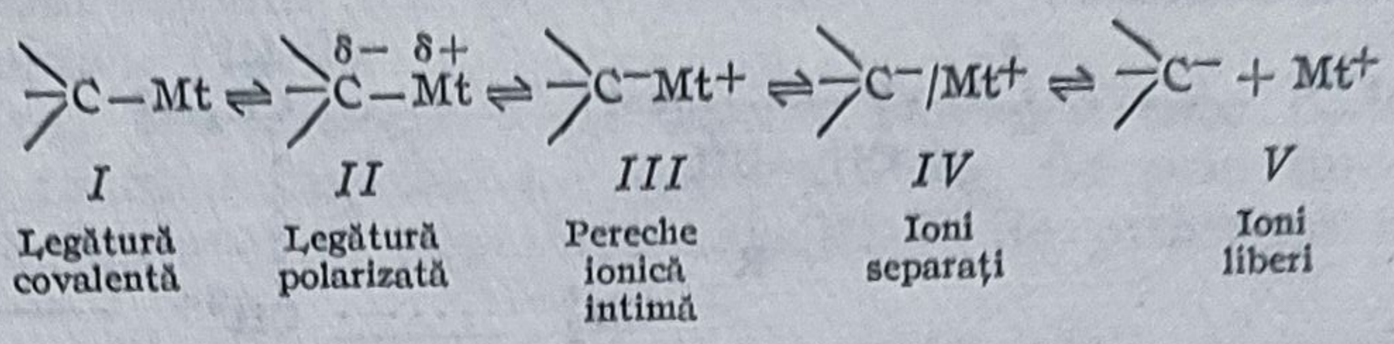
Tabela 181

Proprietăţile cîtorva metale din grupele I—III [1272]

Metalul	Electronegativitatea (Pauling)	Raza atomică, Å	Raza ionică, Å
Li	1	1,33	0,68
Na	0,9	1,57	0,97
K	0,8	2,03	1,33
Rb	0,8	2,16	1,47
Cs	0,7	2,35	1,67
Be	1,5	0,90	0,35
Mg	1,2	1,36	0,66
Zn	1,5	1,31	0,74
B	2	0,88	0,23
Al	1,5	1,26	0,51

Dintre compuşii elementelor grupei I a sistemului periodic cei ai litiului au o tendinţă pronunţată spre formarea de catalizatori pentru polimerizări anion-coordinative. Această tendinţă descreşte cu creşterea razei atomice.

Disocierea ionică a legăturii Mt—C în compuşii organo-metalici poate fi reprezentată astfel:



Gradul de ionizare al legăturii depinde nu numai de electropozitivitatea metalului, ci de asemenea de stabilizarea prin rezonanţă a anionului şi de gradul de solvatare a ionilor.

Polimerizarea anion-coordinativă are loc numai atunci cînd legătura dintre metal şi macroanion este de tipul *II*.

Polimeri stereoregulaţi se obţin în general cînd în sistem nu sînt prezenţi ioni liberi, dar există un oarecare grad de polarizare ca în cazul legăturii de acest tip (*II*). De aceea, atunci cînd metalul are o electropozitivitate accentuată sau polimerizarea este efectuată în solvenţi cu o capacitate mare de solvatare, ca eterii şi aminele, se poate considera că lanţul crescător este un ion liber (*V*) şi că contraionul pozitiv exercită numai o foarte uşoară influenţă asupra regularităţii reacţiei de creştere.

Se poate afirma deci că în polimerizarea ionică a unor monomeri vinilici, ca de exemplu: metacrilatul de metil [1272], esterii acrilici [1274], 2-vinil-piridina [1275], stirenul [1276], diolefinele [1277, 1278], etc., catalizată de compuşi organo-metalici, variaţiile observate în stereoregularitatea polimerilor formaţi atunci cînd se modifică metalul catalizatorului sau natura mediului se datoresc faptului că mecanismul de reacţie se transformă din anionic coordinativ într-unul esenţial anionic.

2.9.4.1. Catalizatorii Ziegler – Natta

În prezenţa catalizatorilor Ziegler-Natta o largă varietate de monomeri pot fi transformaţi în polimeri liniari stereoregulaţi. De exemplu etilena poate fi uşor transformată la presiuni scăzute de 1—10 at. într-un polimer liniar.

G. Natta şi colab. [1279—1282] au arătat că în funcţie de condiţii şi de catalizator, propilena poate fi transformată fie într-un polimer izotactic, fie într-o polipropilenă sindiotactică (tabela 182).

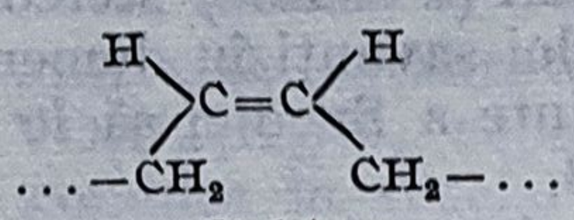
Tabela 182

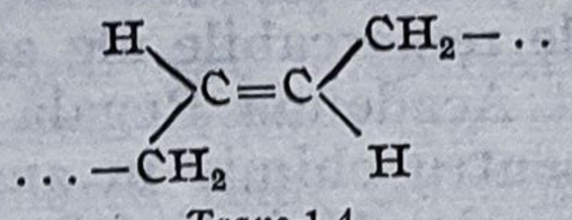
Microstructura PP în funcţie de condiţiile de polimerizare [1283]

Catalizator	Temp. de polimerizare, °C	Starea fizică a catalizatorului	Configuraţia
$Al(C_2H_5)_2Cl$ + $TiCl_3$	+50	eterogen	PP izotactică
$Al(C_2H_5)_2Cl$ + VCl_4	−78	omogen	PP sindiotactică

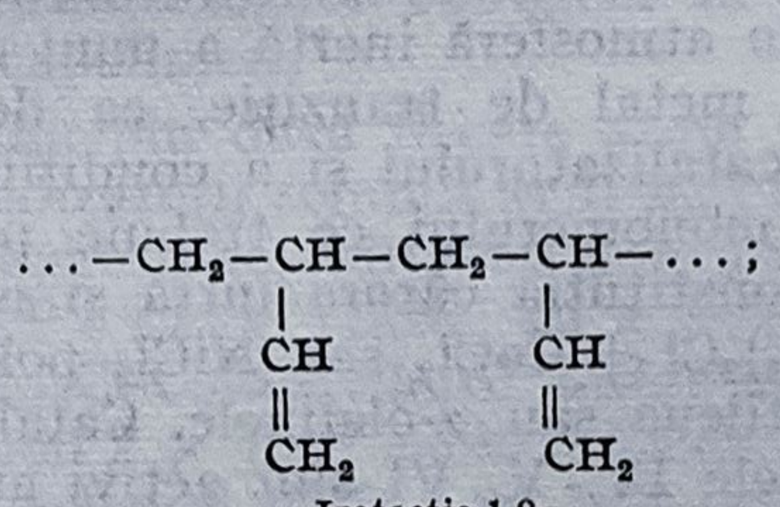
α-Olefine superioare pot fi asemănător polimerizate la polimeri izotactici nu însă şi la compuşi macromoleculari sindiotactici.

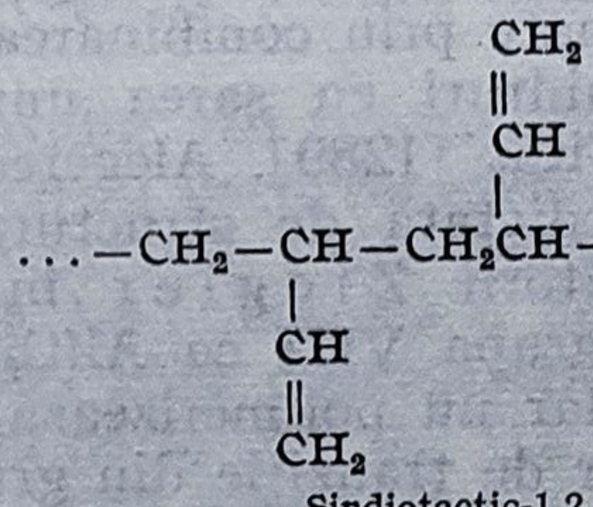
Dienele, ca de exemplu butadiena, polimerizează în produse ce conţin aproape în exclusivitate unităţi *cis*-1,4, *trans*-1,4, izotactice-1,2, sau sindiotactice-1,2 [1283]:


Cis-1,4


Trans-1,4

[2−1048]

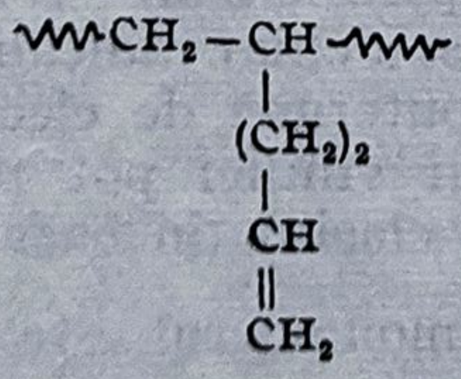

Izotactic-1,2

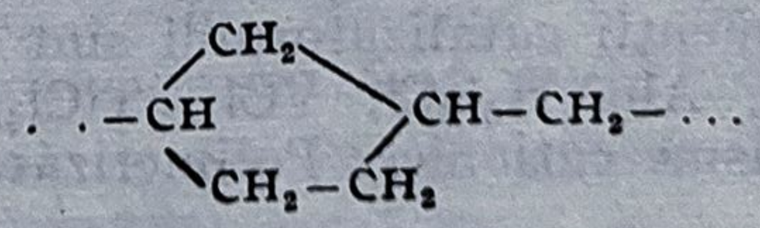

Sindiotactic-1,2

[2−1049]

M. Gippin [1284, 1285] a realizat polidiene cu peste 95% structuri 1,4-cis sau 1,4-trans.

C. S. Marvel şi colab. [1286, 1287] au arătat că dienele neconjugate ca 1,5-hexadiena, în funcţie de compoziţia sistemului de catalizatori pot polimeriza predominant prin adiţie 1,2 sau prin cicloadiţie.





[2−1050]

Cicloolefinele ca ciclobutena pot fi polimerizate cu păstrarea ciclului sau predominant prin desfacerea sa, funcţie de natura catalizatorilor folosiţi (tabela 183).

Tabela 183

Variaţia structurii funcţie de natura catalizatorului [1287]

Catalizator	%, unităţi cu structura	
	... $-CH-CH-$ ... (cu CH_2-CH_2 lateral)	... $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ ... (cis-1,4 şi trans-1,4)
$Al(C_2H_5)_2Cl$ + Cr(acetilacetonat)$_3$	100	0
$Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$	5	95

Descoperirea catalizatorilor de Prof. K. Ziegler [1288] a încununat munca de mulţi ani în domeniul compuşilor organo-metalici a acestei şcoli. Ulterior K. Ziegler şi colab. au observat că $Al(C_2H_5)_3$ polimerizează etilena. Extinderea acestei descoperiri la polimerizarea propilenei şi a unor α-olefine superioare se datoreşte prof. G. Natta şi şcolii sale de la Institutul Politehnic din Milano. În 1955 G. Natta a anunţat [1289, 1290] prima sinteză şi caracterizare a unor poli-(α-olefine) stereoregulate.

Contribuţiile remarcabile ale acestor doi savanţi în domeniul polimerilor au determinat Academia Regală de Ştiinţe a Suediei să le decerneze premiul Nobel pentru chimie în anul 1963.

Este în general astăzi ştiut faptul că, sistemele catalitice de tip Ziegler sînt formate prin combinarea în atmosferă inertă a unui alchilmetal sau a unei hidruri cu sarea unui metal de tranziţie, ca de exemplu $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_3$ [1289]. Alegerea catalizatorului şi a condiţiilor experimentale este dictată de structura monomerului ce trebuie polimerizat. Astfel catalizatorii Ziegler în constituţia cărora intră şi metalele de tranziţie din grupa VIII ca $Al(C_2H_5)_2Cl + CoCl_2$ sau $NiCl_2$ polimerizează uşor dienele dar nu polimerizează etilena sau α-olefinele. Catalizatorii pe baza metalelor de tranziţie din grupele IV, V, VI sînt activi atît la polimerizarea dienelor cît şi a mono-olefinelor.

În timp ce toţi catalizatorii Ziegler activi în polimerizările α-olefinelor sînt de asemenea activi pentru polimerizarea etilenei, situaţia inversă nu este similară. De exemplu, atît D. S. Breslow şi colab. [1290, 1291] cît şi G. Natta şi colab. [1292] au arătat că sistemul de catalizatori solubili $(C_5H_5)_2TiCl_2$ + (alchil)$_3$Al poate polimeriza etilena, dar nu şi propilena.

Este important de reţinut faptul că unele „polimerizări Ziegler" decurg prin mecanisme obişnuite anionic, cationic sau chiar radicalic. Atunci cînd componenţii catalizatorului sînt acceptori puternici de electroni ca: $Al(C_2H_5)Cl_2$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, VCl_4, $TiCl_4$, monomerii vinilici pot polimeriza prin mecanisme cationice. Polimerizarea anionică clasică (în baza legăturii $\diagdown\!\!\!\!\diagup C-Mt$) este de asemenea posibilă atunci cînd monomerul este polimerizabil exclusiv prin componentul alchil-metalic al catalizatorului Ziegler ca de ex. acrilatul *t*-butilic sau izoprenul prin butil-litiu din sistemul C_4H_9-litiu + $TiCl_4$.

Mecanisme radicalice s-au sugerat în cazul polimerizării clorurii de vinil în special în prezenţa oxigenului. Din punct de vedere al mecanismului astfel de iniţiatori nu pot fi consideraţi drept catalizatori Ziegler deoarece creşterea nu are loc aşa cum s-a stabilit în cazul olefinelor [1283].

Pentru unele sisteme starea fizică a catalizatorului poate avea o deosebită importanţă.

1. Pentru mulţi monomeri stereoregularitatea depinde de starea cristalină a catalizatorului. Astfel obţinerea unor poli-(α-olefine) izotactice s-a putut realiza numai cu catalizatori Ziegler eterogeni. Pe de altă parte G. Natta şi colab. [1281, 1282] au obţinut polipropilenă cu un grad ridicat de sindiotacticitate numai în prezenţa catalizatorilor omogeni. Sinteza polibutadienei sindiotactice reclamă de asemenea folosirea unor astfel de sisteme catalitice [1293—1295].

Poli-(1,4-cis-izopren) (cu cca 95% unităţi cis-1,4) s-a putut obţine numai cu catalizatori Ziegler eterogeni, ca $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$ la un raport 1 : 1; în acelaşi timp poli-(1,4-*cis*-butadiena) (92—98%) poate fi sintetizată atît în prezenţa catalizatorilor eterogeni — $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$ — cît şi în cazul celor solubili — $Al(C_2H_5)_2Cl + CoCl_2$ [1283].

2. Cînd se utilizează catalizatori solubili sau dispersaţi coloidal ca $Al(C_2H_5)_2Cl + VO(OC_2H_5)Cl_2$ copolimerizarea etilenei cu propilena (sau alte α-olefine) conduce în special la formarea unor copolimeri statistici. Folosirea catalizatorilor eterogeni ca $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_3$ determină sinteza unor bloc-copolimeri.

3. În principiu dacă fiecare atom metalic util funcţionează ca o reţea activă, catalizatorii solubili ar fi mai eficienţi decît cei eterogeni. De altfel mulţi catalizatori solubili s-au dovedit realmente foarte activi J. Balas şi L. M. Porter [1296] au arătat că 1,3-butadiena a polimerizat uşor cu $Al(C_2H_5)_2Cl$-$CoCl_2$-tributil fosfat atunci cînd concentraţia cobaltului a fost de numai 2×10^{-5} moli/l. Pe de altă parte W. L. Carrick [1297] afirmă că sistemul $(C_6H_5)_4Sn$-VCl_4-$AlBr_3$ este foarte eficient numai atunci cînd concentraţia sării de vanadiu este de 5×10^{-5} moli/l. Pentru a se obţine o activitate asemănătoare cu catalizatorii eterogeni, e necesar să se mărească concentraţia sării metalului de tranziţie cu un factor egal cu 500 sau chiar mai mult.

De menţionat că nu toţi catalizatorii solubili sînt deosebit de activi. De exemplu, aşa cum a dovedit D. S. Breslow şi colab. [1290, 1291] în cazul polimerizării etilenei catalizatorii de tipul $(C_5H_5)_2$ $TiCl_2$-Al(alchil)$_3$ au doar o acţiune moderată. O explicaţie comodă constă în faptul că interacţiunea componenţilor catalizatorului conduce la un număr de complecşi din care numai o mică parte acţionează ca reţele active [1291].

Constantele vitezei de creştere pentru complecşii solubili şi insolubili se pare că sînt diferite funcţie de structura acestora.

Polimerizarea este într-o măsură accentuată afectată de starea fizică a polimerului format. De exemplu atunci cînd polimerul este solid, ca polipropilena izotactică, catalizatorul eterogen se include în masa acestuia, şi devine astfel mai puţin accesibil monomerului.

2.9.4.1.1. Catalizatorii eterogeni

Catalizatorul eterogen constă dintr-un compus alchil-metalic solubil, cum este $Al(C_2H_5)_2Cl$ şi sarea insolubilă a metalului de tranziţie $TiCl_3$. Atunci cînd aceşti doi componenţi se amestecă, pe suprafaţa cristalului de $TiCl_3$ se formează reţele active.

G. N a t t a şi colaboratorii săi au considerat că procesul de stereoreglare de tip izotactic depinde foarte mult de natura suprafeţei cristalului [1291]. S-a dovedit că sistemele catalitice de tip Z i e g l e r, care conţin săruri ale unor metale de tranziţie, într-o stare de valenţă scăzută şi se caracterizează printr-o ordonare avansată (cristaline) ca de ex. $TiCl_3$, VCl_3 constitue produse cu o specificitate izotactică mai pronunţată decît cele ce conţin săruri solubile ale metalelor de tranziţie în care aceştia se află într-o stare de valenţă superioară cum sînt $TiCl_4$, VCl_4. Catalizatorii obţinuţi prin amestecarea $TiCl_4$ sau VCl_4 cu alchili de Al conţin unii componenţi coloidali în afara complexului solid cristalin.

Totuşi se cunoaşte cel puţin un catalizator ($NbCl_5 + Al(C_2H_5)_3$) în care metalul de tranziţie este în starea de valenţă maximă, catalizator ce se caracterizează printr-o pronunţată capacitate de stereoreglare. Activitatea sa este comparabilă cu cea a sistemului α-$TiCl_3$-$(C_2H_5)_3Al$ folosit la polimerizarea propilenei la 60°C. [1283].

Dintre componenţii metalelor de tranziţie (din sistemele de catalizatori Z i e g l e r) cel mai larg folosit este $TiCl_3$. Concomitent cu cercetările de polimerizare s-au efectuat şi studii privind structura diferitelor modificaţii cristaline ale $TiCl_3$ [1298].

În tabela 184 se rezumă sinteza şi compoziţia tipurilor de $TiCl_3$ cele mai folosite în catalizatori. Trebuie notat faptul că atunci cînd reducerea $TiCl_4$ se face cu Al metalic sau un alchil-aluminiu, triclorura formată conţine de asemenea Al, sub formă de $AlCl_3$ (Nr *1* şi *6* din tabela 184).

Tabela 184

Prepararea unor tricloruri de titan de compoziţii şi modificaţii cristaline diferite: [1283]

Reţeta No.	Reactanţii	$TiCl_3$	
		Modificaţia cristalină	Compoziţia
1	$3TiCl_4 + AlEt_3$ sau $3AlEt_2Cl$ sau $3Al(i\text{-}Bu)_3$ la 25°C	β(liniar)	$Al_0.3TiCl_4$
2	$TiCl_4 + AlMe_2Cl$ sau $AlMe_3$ $\xrightarrow{\text{distilare}}$ $MeTiCl_3$ $\xrightarrow[\text{termică}]{\text{descompunere}}$	β(liniar)	$TiCl_3$
3	$\beta Al_0 \cdot 3TiCl_4$ $\xrightarrow[\text{timp de cîteva ore}]{\text{încălzire 120—160° C}}$	γ(strat)	$Al_0 \cdot 3TiCl_4$
4	α-$TiCl_3$ $\xrightarrow[\text{timp de cîteva ore}]{\text{încălzire 140—160° C}}$	γ(strat)	$TiCl_3$
5.	$TiCl_4 + H_2$ la 800°C	α(strat)	$TiCl_3$
6	$TiCl_4 + Al$ la 100—200°C în solvent hidrocarbură	α(strat)	$Al_0 \cdot 3TiCl_4$
7	α-$Al_0 \cdot 3TiCl_4$ $\xrightarrow{\text{moară cu bile}}$	δ(strat)	$Al_0 \cdot 3TiCl_4$

O descriere detaliată a preparării şi caracterizării catalizatorilor Ziegler se găseşte în lucrarea editată de R. A. V. Raff şi K. W. Doak [1299].

În reţeaua cristalină $AlCl_3$ este prezentă sub forma unei soluţii solide. În cursul formării cristalului are loc o substituţie izomorfă a atomilor de Ti prin cei de Al [1298].

Cationul de Al nu constituie o condiţie esenţială a activităţii $TiCl_3$, însă atunci cînd e prezent aceasta creşte substanţial. De ex. $Al_0 \cdot 3TiCl_4$ (Tabela 184) este de 2—3 ori mai activ decît orice modificaţie de $TiCl_3$ lipsită de Al.

G. Natta şi colab. [1300] au arătat că pînă în prezent nu s-a stabilit că $AlCl_3$ influenţează capacitatea de stereoreglare a formelor α, γ sau δ a $TiCl_3$ în polimerizarea α-olefinelor.

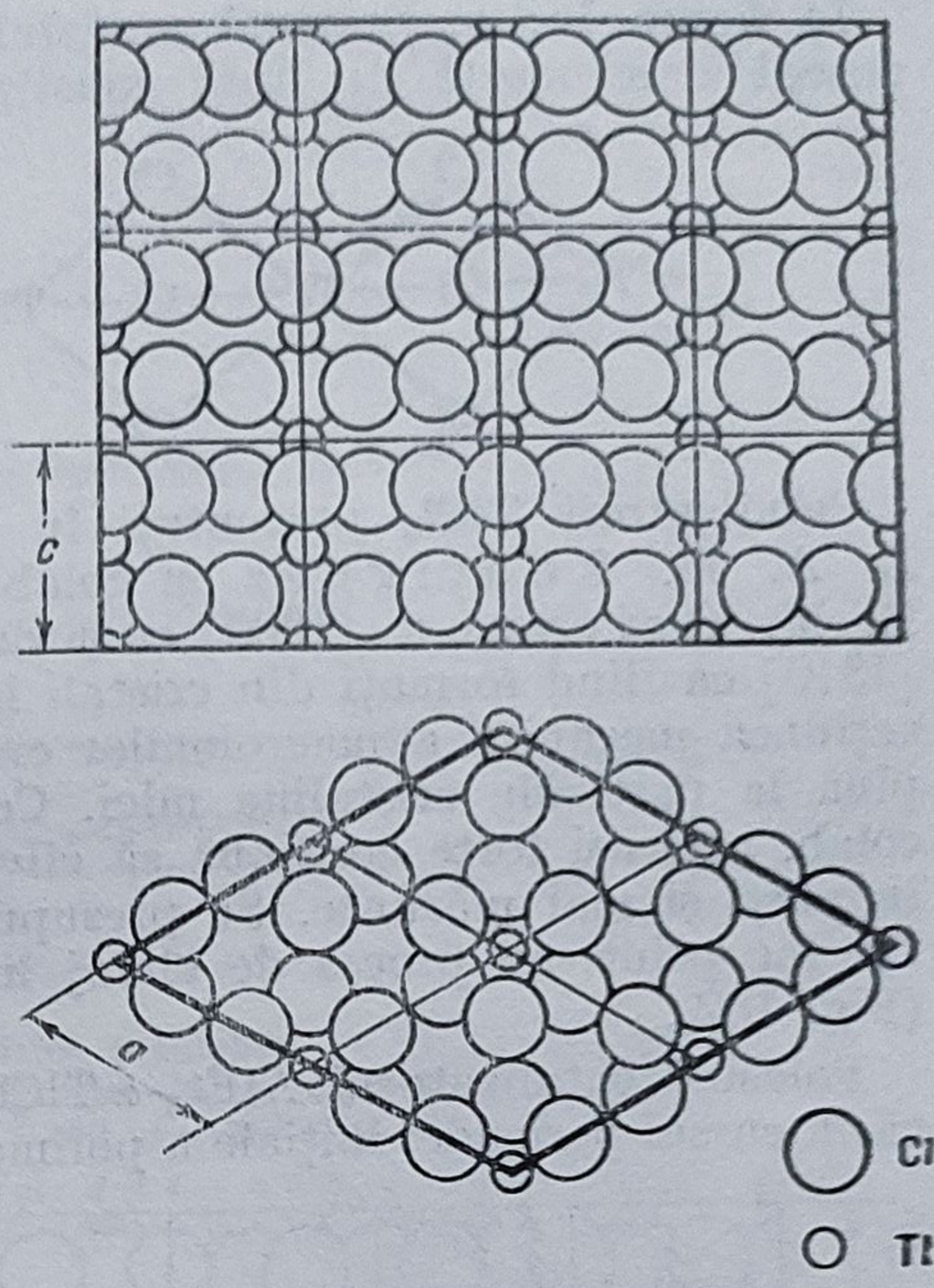


Fig. 162. Model de strat structural ce caracterizează modificaţia α a $TiCl_3$ [1283].

Studii privind activitatea $TiCl_3$ conţinînd Al au fost efectuate de F. Danusso [1301] ca şi de J. Boor Jr. [1302].

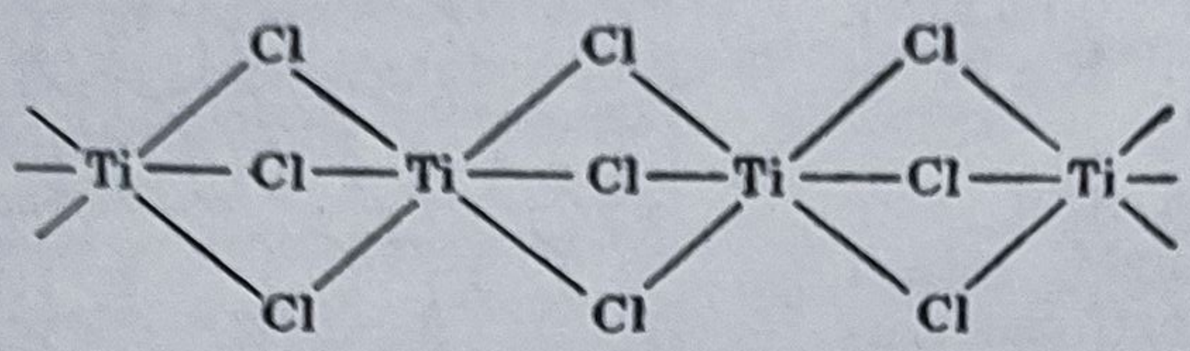
Figura 162 prezintă un model de strat structural ce caracterizează modificaţia α a $TiCl_3$ [1283].

În baza unor studii de adîncime efectuate de G. Natta şi colab. [1298] s-a conchis că modificaţiile α, γ, δ se deosebesc foarte mult din punct de vedere structural de modificaţia β; cu toate acestea există şi unele analogii între ele astfel încît proprietăţile principale de natură chimică sau fizică trebuie să coincidă.

Proprietatea comună, principală, a celor trei modificaţii constă în faptul că sînt constituite din macromolecule bidimensionale de $TiCl_3$ — identice în cele trei modificaţii — şi diferă numai prin modul lor de împachetare (structurile straturilor). În fiecare macromoleculă sau strat, atomul de Ti este legat la fiecare din cei trei vecini prin două punţi realizate de Cl. Este important de remarcat faptul că atît în modificaţia β cît şi în modificaţiile violete, fiecare atom de Ti este plasat într-o astfel de poziţie încît poate coordina octaedric şase atomi de clor.

Se consideră că din punct de vedere structural modificaţiile aparţin următoarelor sisteme: $TiCl_3$-α hexagonal; $TiCl_3$-γ cubic; $TiCl_3$-δ constă dintr-o alternare statistică a structurilor α şi γ.

În figura 163 se prezintă modelul structural al $TiCl_3$ formă β; aceasta posedă o structură de fibră constînd dintr-o înlănţuire de cicluri:



[2-1051]

Catalizatorii $TiCl_3$ prezentaţi în tabela 184 sînt consideraţi de către L. A. M. Rodriguez şi colab. [1303—1308] M. N. Berger şi B. M. Grievson [1309] ca şi de A. A. Korotkov şi T. C. Li [1310] ca fiind formaţi din cristali întregi foarte mici. S-a sugerat că sub acţiunea mecanică a macroionilor crescători, agregatele pot fi dezasociate pînă la particule cristaline mici. Conform părerilor lui G. Natta şi colab. aceleaşi forţe continuă să cliveze particulele modificaţiei α a $TiCl_3$ în părţi şi mai mărunte. Se presupune că dezagregarea cristalilor întregi are loc printr-un proces de clivaj în lungul suprafeţelor Cl—Cl eliberate (Fig. 162).

Folosind catalizatorul $AlEt_3$-α $TiCl_3$, Natta şi colab. au demonstrat că în cursul perioadei iniţiale a polimerizării, activitatea acestuia creşte pînă ce atinge o valoare constantă [1288] (Fig. 164); această comportare a fost interpretată ca datorîndu-se unei creşteri a numărului de suprafeţe în cursul perioadei de inducţie a polimerizării.

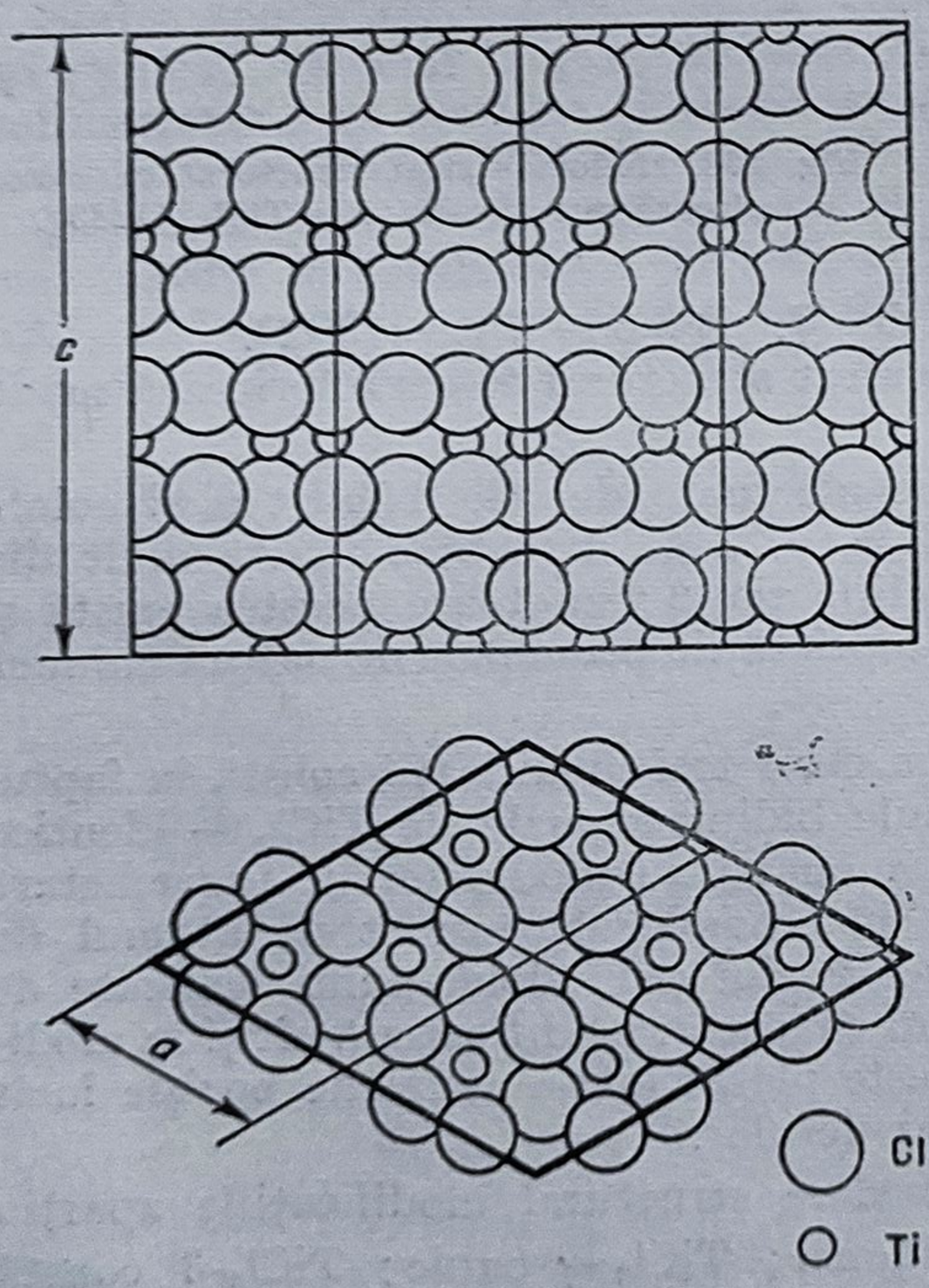


Fig. 163. Modelul structural al $TiCl_3$ forma β [1283].

Pentru a susţine acest punct de vedere se prezintă o serie de evidenţe experimentale ca:

— Viteza de polimerizare în condiţiile regimului staţionar, pare aproape independentă de dimensiunile iniţiale a particulelor de $TiCl_3$.

— Folosind α-$TiCl_3$ măcinat (circa 1 μ) este afectată perioada de inducţie. Perioada iniţială, caracterizată prin creşterea vitezei a fost substanţial redusă şi modificată (fig. 164).

— Viteza corespunzătoare regimului staţionar pare a nu fi afectată de o măcinare moderată.

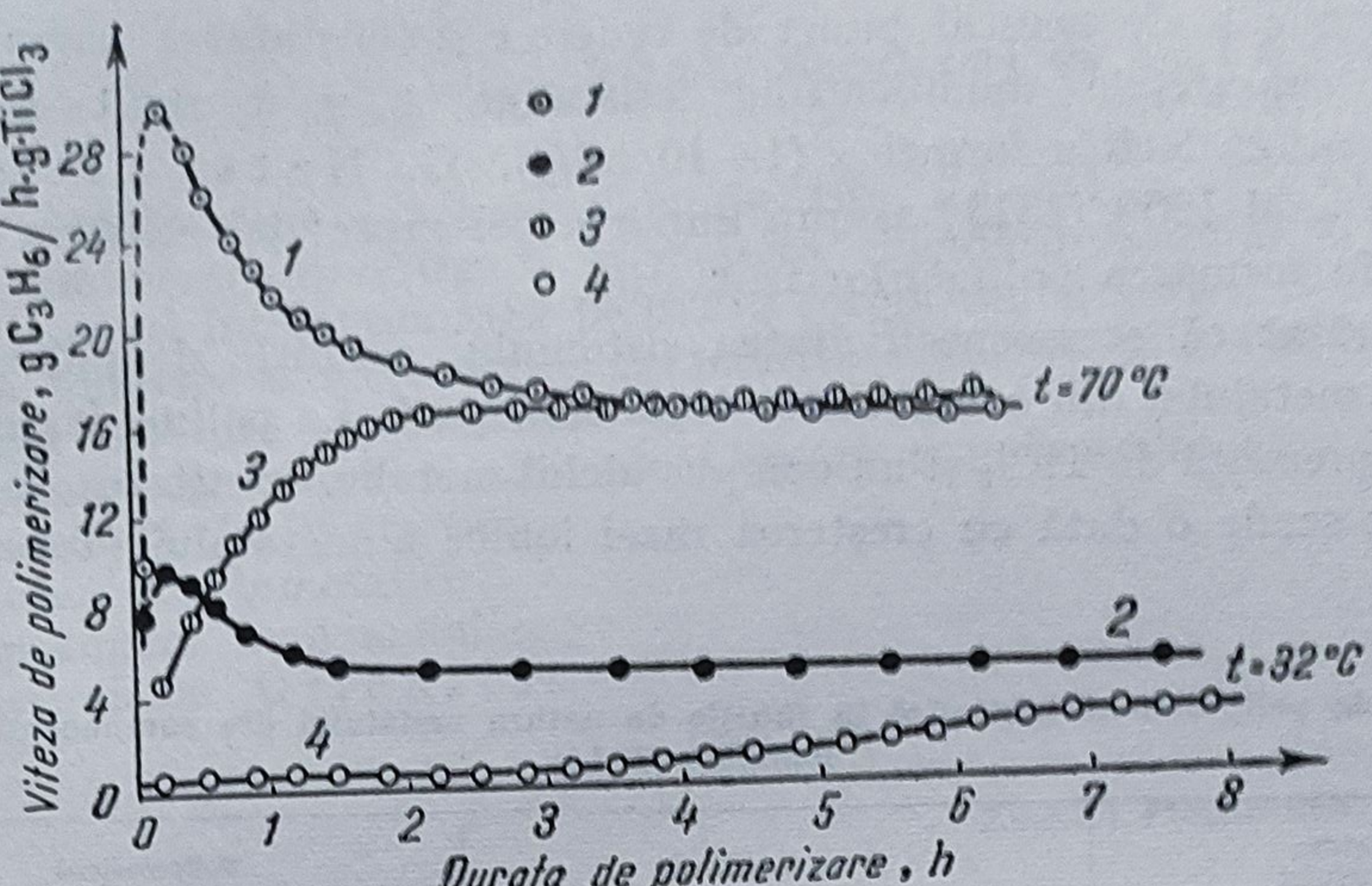


Fig. 164. Efectul unor tratamente fizice prealabile la probe de α-$TiCl_3$ asupra vitezei de polimerizare a propilenei la presiune şi temperatură constante (70°C, 1 450 mm Hg);

1 şi *2* — α-$TiCl_3$ mărunţit (dimensiuni sub 2 μ); *3* şi *4* — α-$TiCl_3$ nemărunţit (dimensiuni 1—10 μ) [1283].

— Utilizînd α-$TiCl_3$ nemărunţit, timpul necesar spre a atinge 3/4 din viteza corespunzătoare regimului staţionar a variat în sens invers. Cu alte cuvinte cu cît este mai mare viteza regimului staţionar, cu atît este mai redus timpul necesar spre a o realiza. Deci perioada de inducţie descreşte ori de cîte ori se produc schimbări operaţionale (temperaturi de polimerizare mai ridicate, sau concentraţii mai mari de monomer) ce măresc viteza de polimerizare.

E. Vecchi şi colab. [1311] au demonstrat că mărunţirea mecanică se poate produce ca rezultat al clivării catalizatorului ceea ce concomitent îi sporeşte activitatea.

C. W. Hock [1312] pe de o parte şi A. A. Korotkov şi T. C. Li [1310] pe de alta, au verificat faptul că particule mari de catalizatori vizibile cu microscopul optic pot fi formate din componente mai mici; primul a studiat forma δ a $TiCl_3$ iar ultimii modificaţia β; pentru confirmarea observaţiilor, în ambele cazuri, s-au aplicat tehnici de microscopie electronică.

În concluzie se poate afirma că cel puţin pentru modificaţiile β, γ şi δ ale $TiCl_3$ este valabilă observaţia că particulele aparent mari (1 pînă la > 100 μ) sînt agregate constituite din particule mai mici (cca. 0,05 μ) sau sub această valoare ce se desfac în cursul polimerizării.

Probabil că particulele „primare" sînt unite prin forţe Van der Walls slabe, dintre suprafeţele formate din atomi de clor atunci cînd acestea vin parţial în contact. Modificaţia α a $TiCl_3$ pare a fi constituită din cristali „primari" de aproximativ 1 μ, ce se pot asocia.

Corespunzătoare acestui punct de vedere e şi constatarea experimentală privind suprafeţele modificaţiilor cristaline β, γ, δ mult mai mari (10—80 m²/g) decît a formei α (1—10 m²/g). G. Natta a atras atenţia încă din anul 1959 [1313] asupra importanţei suprafeţei solide a catalizatorului în formarea polimerilor izotactici.

S-a arătat că stereospecificitatea sistemului catalitic depinde de raza ionică a metalului din componenta organometalică. La polimerizarea propilenei în prezenţă de $TiCl_3$ şi un compus alchil-metalic, cantitatea de polimer izotactic scade o dată cu creşterea razei ionice a metalului (Tabela 185).

Tabela 185

Proporţia de polipropilenă izotactică în funcţie de natura metalului din componenta organometalică [1314]

Natura metalului	Raza ionică, Å	Polipropilenă izotactică, %
Be	0,35	94—97
Al	0,51	80—90
Mg	0,66	78—85
Zn	0,74	30—40

N. M. Cirkov şi colab. [1315] infirmă această concluzie bazată pe fracţionarea polipropilenei; conform cercetărilor lor, natura metalului influenţează doar masa moleculară a polipropilenei formate.

J. Boor Jr. [1302] a constatat că pe suprafaţa cristalilor de $TiCl_3$ se află domenii cu capacităţi diferite de a forma complecşi cu substanţe donore de electroni. Atomii de Ti sînt dispuşi pe suprafeţe, la colţurile acestora, pe muchii sau pe feţele de clivaj ale cristalilor, ei constituind centrii capabili să formeze complecşi cu olefine. După părerea lui polimerul izotactic se formează numai pe muchiile cristalului.

F. Danusso şi D. Sianesi [1316] au evidenţiat faptul că stereospecificitatea catalizatorilor din sistemul $TiCl_4$ + Al(alchil)$_3$ depinde de raportul componentelor şi prezintă un maxim la o proporţie de 1 : 2,5; polidispersia polimerilor formaţi se accentuează la creşterea raportului dintre Ti şi Al.

Folosirea catalizatorilor eterogeni întîmpină o serie de dificultăţi ce apar la îndepărtarea lor din polimerul obţinut, aceasta spre deosebire de cei omogeni ce se îndepărtează mult mai uşor; în plus ultimii prezintă avantajul că se descompun într-o măsură mai redusă şi formează polimeri mai omogeni din punct de vedere al dimensiunilor catenelor.

2.9.4.2. Mecanisme de inițiere și creștere

După descoperirea catalizatorilor de tip Ziegler-Natta s-au efectuat numeroase investigații în vederea elucidării modului în care cei doi componenți interacționează pentru a forma centri activi. S-au propus totodată numeroase mecanisme, caracterizate adesea prin detalii ce pot fi cu greu dovedite experimental.

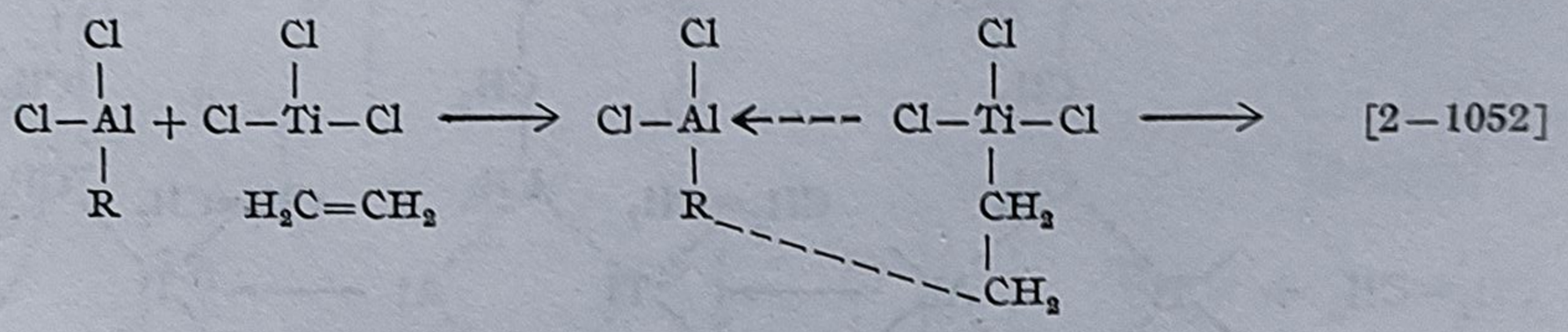
Excluzînd schemele radicalice de formare a polimerilor stereoregulați, celelalte pot fi clasificate în:

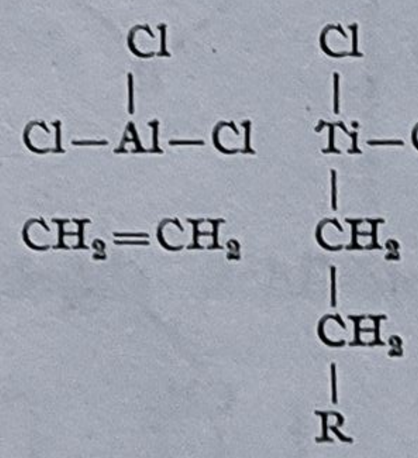
— mecanisme bimetalice;
— mecanisme monometalice;
— mecanisme Gilchrist.

2.9.4.2.1 Mecanisme bimetalice

Trăsătura comună a diferitelor mecanisme bimetalice propuse, privește etapa de creștere ce are loc cu participarea a doi atomi metalici identici sau diferiți. Aceasta spre deosebire de cazul mecanismelor monometalice în care creșterea se datorește unui centru activ monometalic. În această accepțiune un mecanism va fi monometalic chiar dacă sînt prezenți centrii bimetalici — căci creșterea este datorată numai unuia dintre atomii metalici prezenți în sistem.

P. H. de Bruijn [1317] a propus următorul mecanism ce implică exclusiv atomii metalului de tranziție:

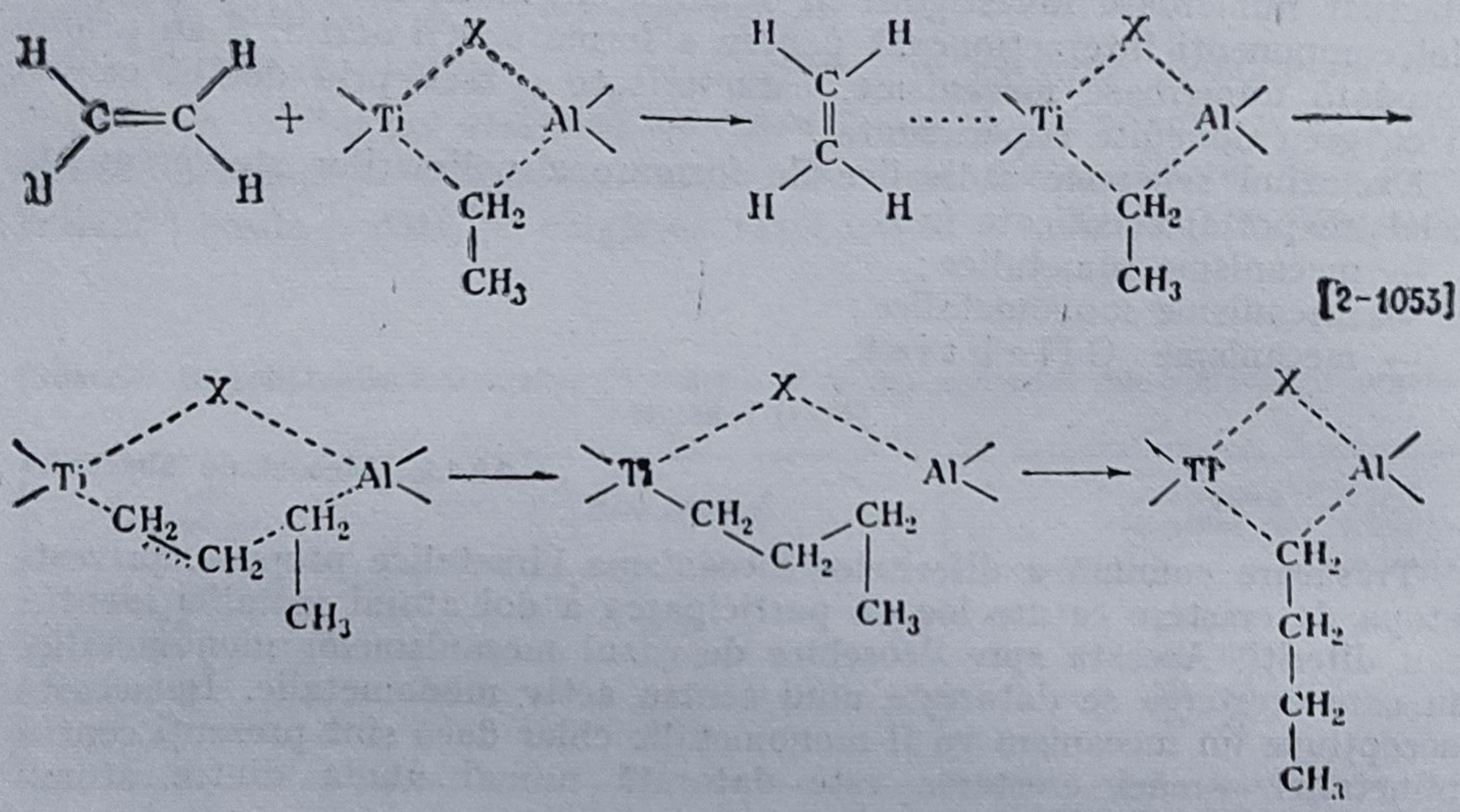




În conformitate cu această ipoteză, olefina coordinează la un atom de Ti, însă este interpusă într-o legătură $\diagdown\!\!\diagup$C—Mt a unui alt atom de Ti. Restul alchilic crescător migrează între doi atomi vecini de Ti pe suprafața cristalului de $TiCl_3$.

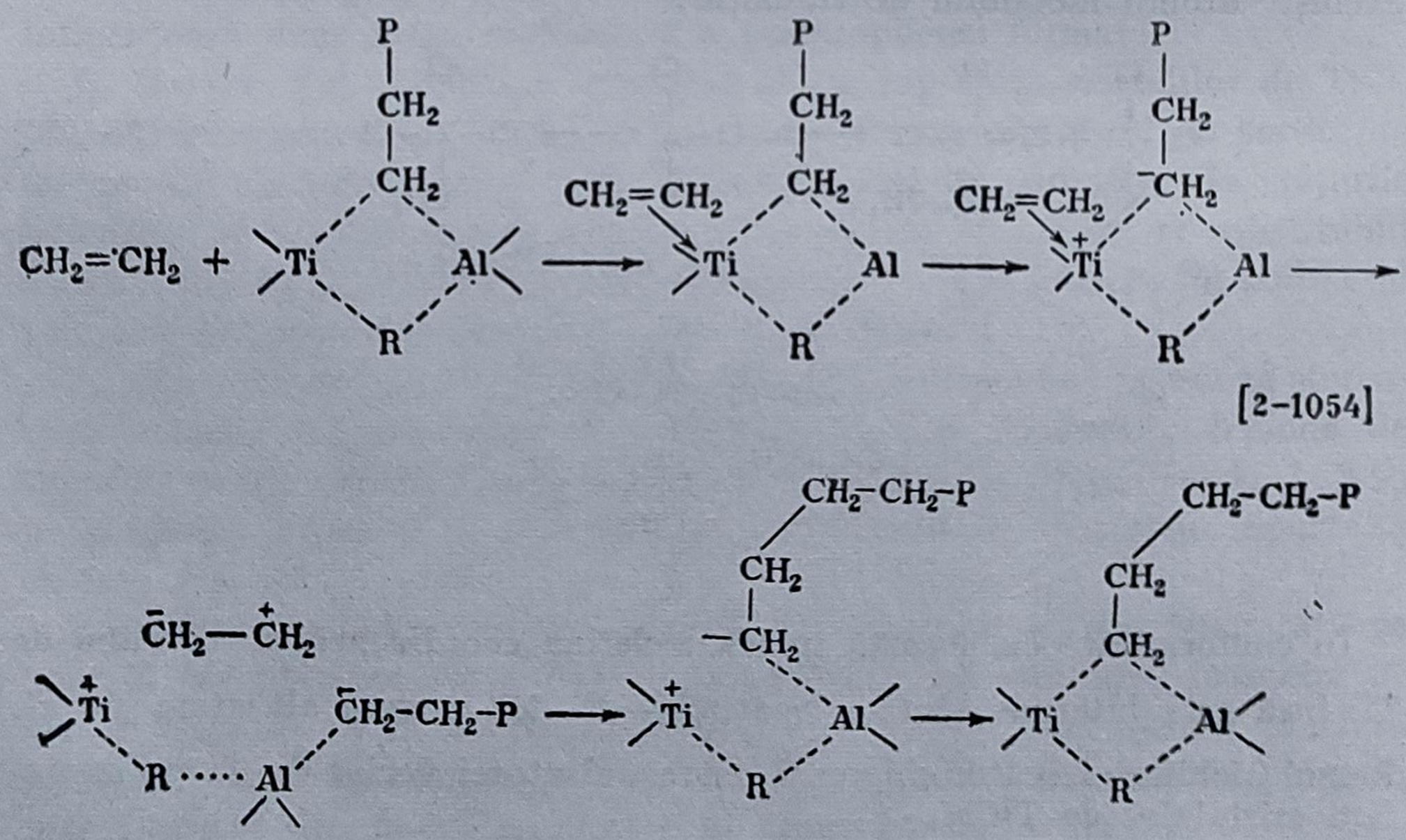
Cele mai convingătoare mecanisme bimetalice ce utilizează două metale diferite au fost propuse de G. Natta [1318] pe de o parte și de F. Patat și colab. [1319] pe de altă parte.

Mecanismul lui G. Natta poate fi schematizat astfel:



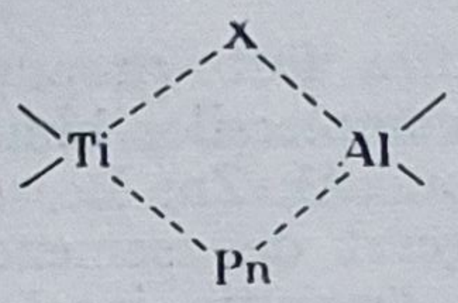
[2-1053]

El recurge la structuri bazate pe punți de polimer, ca și, de altfel, mecanismul propus de F. Patat și H. Sinn:

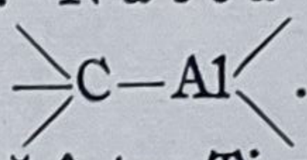


[2-1054]

Este evident că, în ambele cazuri structura de bază a complexului bimetalic este de tipul

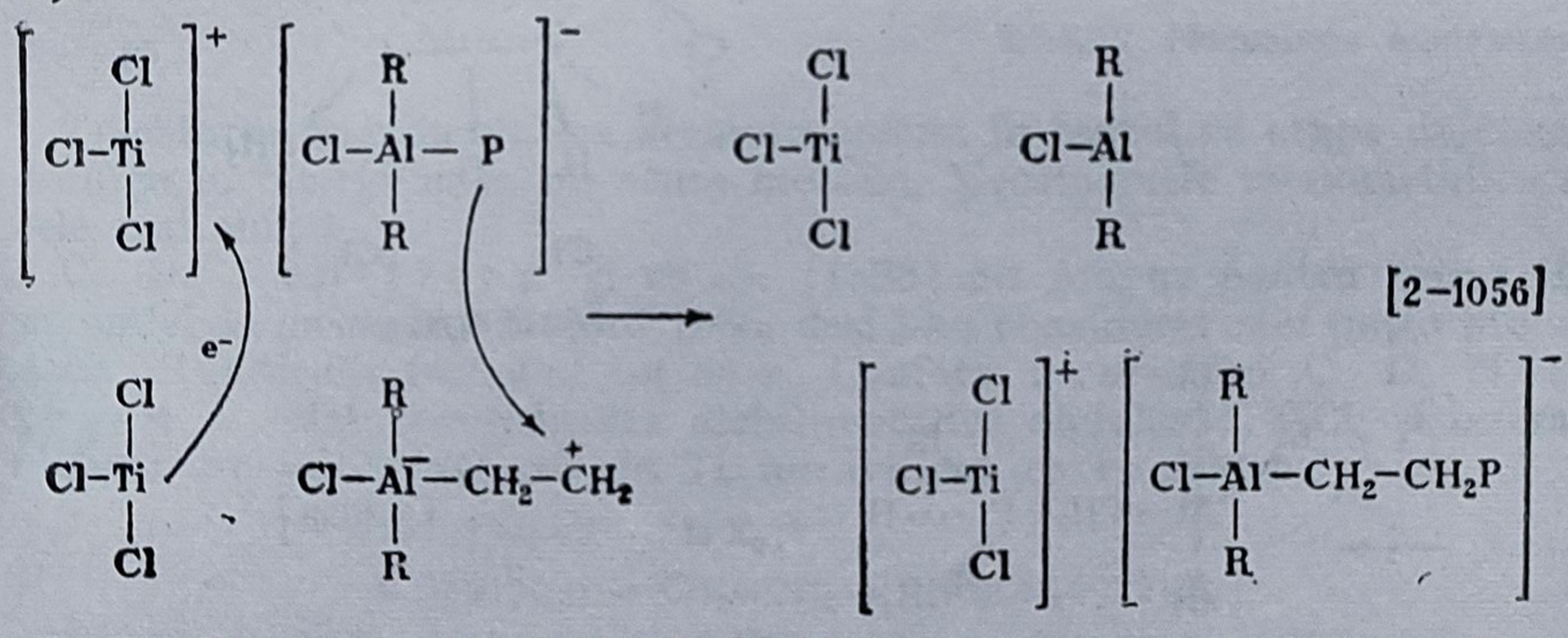


[2 1055]

în care cu X s-a notat halogenul şi cu Pn macroanionul crescător. Monomerul este coordinat la Ti, concomitent cu ruperea legăturii parţiale Ti-polimer. G. Natta consideră că olefina devine polarizată şi înserată în legătura  . După F. Patat şi H. Sinn, olefina devine parţial legată între Ti şi o grupare metilenică a ultimei molecule de monomer adiţionate care este de asemenea parţial legată la Al; într-un astfel de moment se formează o legătură σ între olefină şi această grupare metilenică, care se detaşează de Al, dar rămîne încă parţial legată de atomii de Ti ai complexului bimetalic. Procesul de polimerizare constă în repetarea acestei secvenţe de faze.

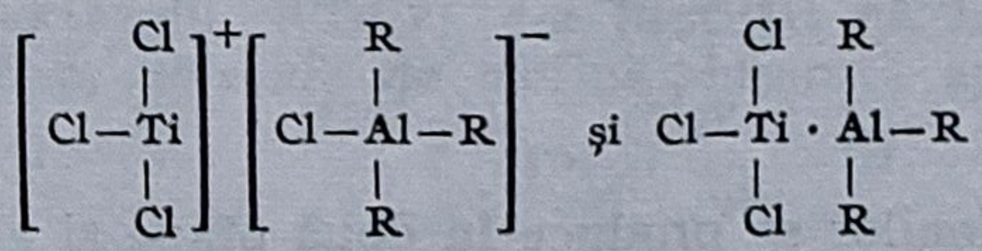
F. Eirich şi H. Mark [1320] au propus un mecanism asemănător ce implică adsorbţia $AlCl(alchil)_2$ pe cristalii de $TiCl_3$.

G. Bier [1321] ca şi A. Humboldt şi H. Schmidt [1322] cred că mecanismul bimetalic implică participarea unor atomi vecini de Ti şi Al.



[2–1056]

Se consideră că moleculele de alchil-aluminiu sînt adsorbite pe suprafaţa $TiCl_3$ pe două căi:

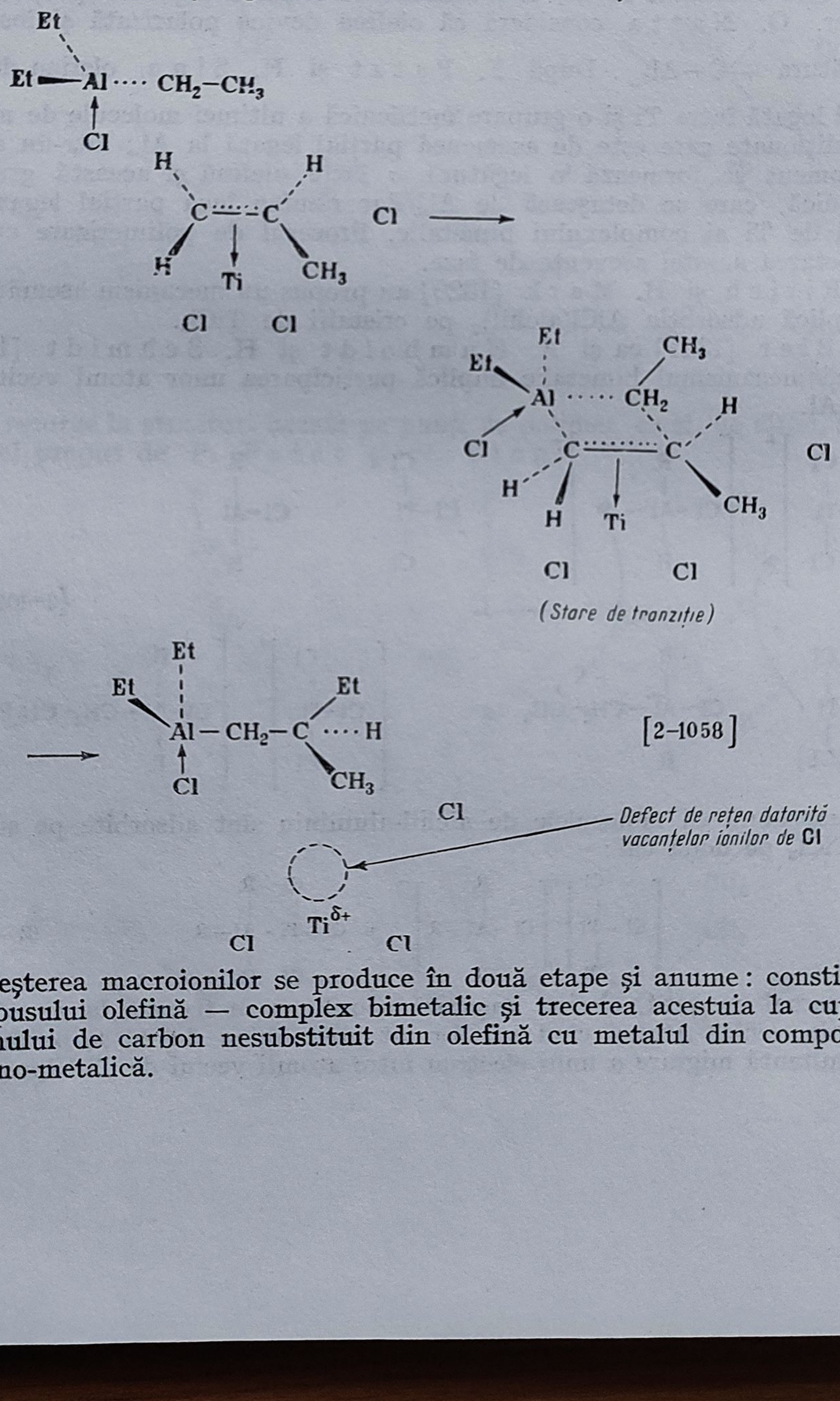


[2–1057]

În cursul creşterii, olefina angajată coordinat se fixează la un alchil-aluminiu vecin. Atunci cînd s-a format noul anion de Al se produce o concomitentă migrare a unui electron între atomii vecini de Ti. Spre deo-

sebire de schema precedentă $TiCl_3$ funcţionează în special în direcţia activării şi stabilizării compusului alchil-aluminiu şi nu influenţează direct olefina.

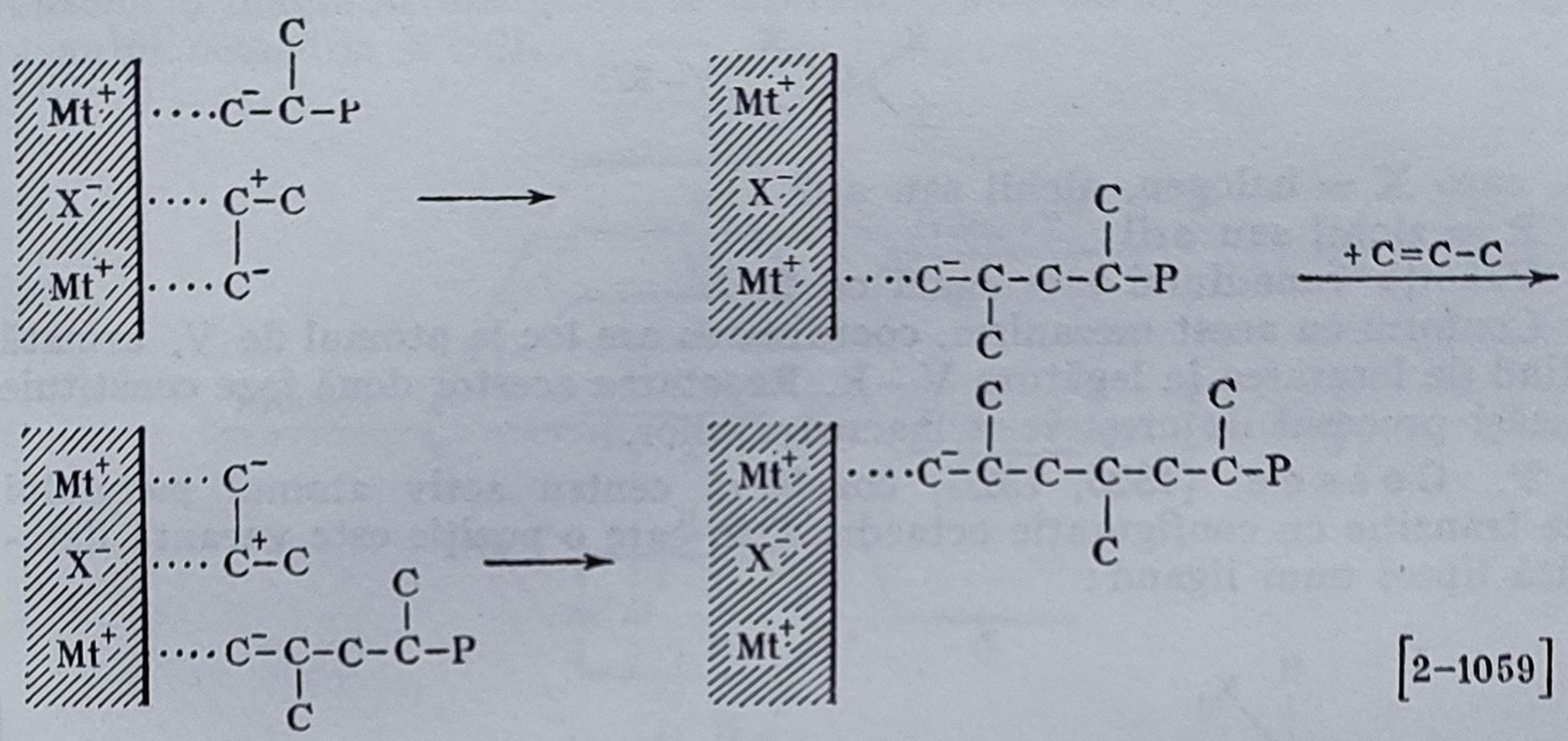
Un mecanism unanim recunoscut a fost propus de J. Boor Jr. [1302] care consideră că formarea complecşilor bimetalici este în concordanţă cu tendinţa metalelor de tipul Al, Zn, Be, de a-şi mări cifra de coordinare. J. Boor Jr. a sugerat de asemenea că defectele de pe suprafaţa halogenurii metalului de tranziţie joacă un rol important în polimerizarea stereospecifică. Structura izotactică rezultă prin interacţiunea sterică a α-olefinei şi liganzilor metalului de tranziţie:



Creşterea macroionilor se produce în două etape şi anume: constituirea compusului olefină — complex bimetalic şi trecerea acestuia la cuplarea atomului de carbon nesubstituit din olefină cu metalul din componenta organo-metalică.

Şi în acest caz întreruperea creşterii macroanionilor se datoreşte unei reacţii de disproporţionare sau de eliminare de ion hidrură ca şi în alte mecanisme cunoscute.

H. N. Friedlander şi W. Resnick [1283] consideră un proces coordinativ de suprafaţă prin care olefina adsorbită şi legătura metal-carbon prin care se realizează creşterea îşi schimbă poziţia la fiecare adiţie de monomer:



[2–1059]

2.9.4.2.2. Mecanisme monometalice

Trăsătura fundamentală a acestora constă în faptul că etapa de creştere decurge în întregime la un atom metalic. Mecanismele monometalice sînt cele mai simple.

C. D. Nenițescu şi colab. [1323] au propus pentru prima dată un astfel de mecanism în anul 1956, deşi l-au considerat mai puţin probabil decît cel radicalic formulat tot de ei. Conform ipotezei lui C. D. Nenițescu şi colab. componenta alchil-metalică alchilează $TiCl_3$ şi înserarea olefinei are loc la atomul de Ti tetravalent ca în schema

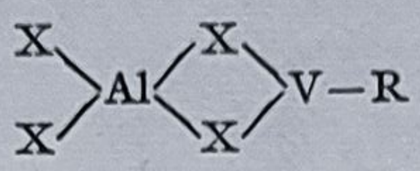
$$R-TiX_3 \rightarrow R:\,]^-TiX_3]^+$$
$$R:]^-TiX_3]^+ + CH_2=CH_2 \rightarrow RCH_2CH_2:\,]^-TiX_3]^+ \qquad [2-1060]$$

D. B. Ludlum şi colab. [1324] consideră că centrul activ poate fi foarte bine constituit dintr-un compus ce conţine Ti la o stare de valenţă inferioară ca de exemplu RTiCl; s-a postulat că halogenura de alchil-titan complexează o moleculă de olefină, înserată apoi în legătura carbon-Ti:

$$ClTi-(C_2H_4)_nR + C_2H_4 \xrightarrow[\text{lent}]{k_2} \underset{\displaystyle\downarrow}{\overset{CH_2=CH_2}{Cl-Ti-(C_2H_4)_n-R}} \xrightarrow{\text{repede}}$$
$$Cl-Ti-(C_2H_4)_{n+1}-R \qquad [2-1061]$$

S-a constatat că viteza de polimerizare a etilenei cu $AlEt_3$ — $TiCl_4$ sau cu Al(izobutil)$_3$ — $TiCl_4$ este maximă atunci cînd starea medie de valenţă a Ti este 2.

W. L. Carrick [1297] propune un mecanism monometalic, plecînd de la un compus de tip vanadiu alchilat (RVCl) la o stare de valenţă inferioară care este stabilizat cu o moleculă de alchil metal sau $AlCl_3$ ce împiedică reduceri ulterioare

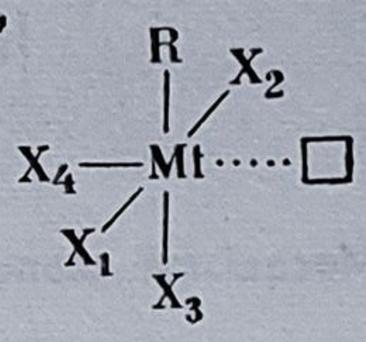


[2—1062]

în care X = halogen, alchil sau aril
R = alchil sau aril
Valenţa vanadiului este egală cu 2.

Conform cu acest mecanism, coordinarea are loc la atomul de V, urmată fiind de înserarea în legătura V—R. Repetarea acestor două faze constituie însăşi procesul de creştere a macroanionilor.

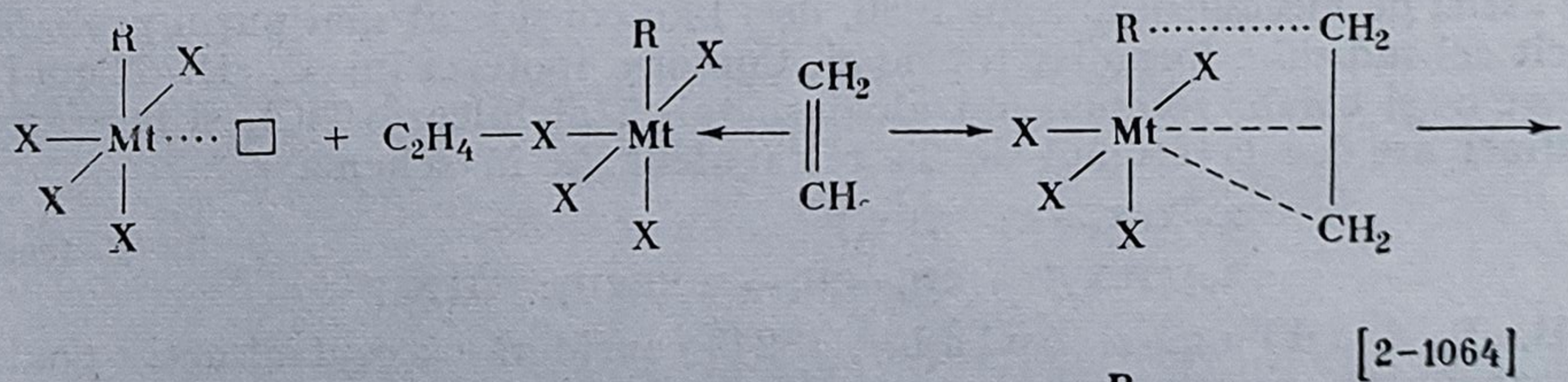
P. Cossee [1325, 1326] consideră centru activ atomul metalului de tranziţie cu configuraţie octaedrică, în care o poziţie este vacantă datorită lipsei unui ligand:



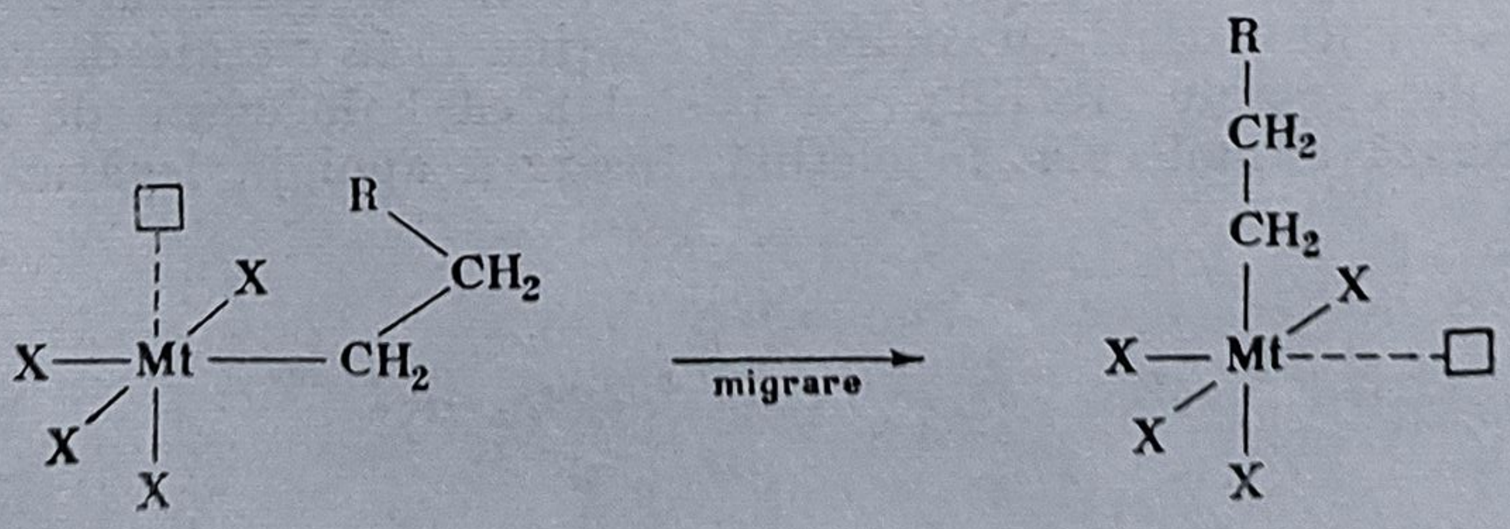
R — *alchil (lanţ crescător)*
X_1—X_4 = *anioni*
□ — *ligand lipsă*

[2–1063]

Liganzii X_1, X_2, X_3, X_4 sînt anionii reţelei cristaline.
Polimerizarea este astfel explicată în acest caz:

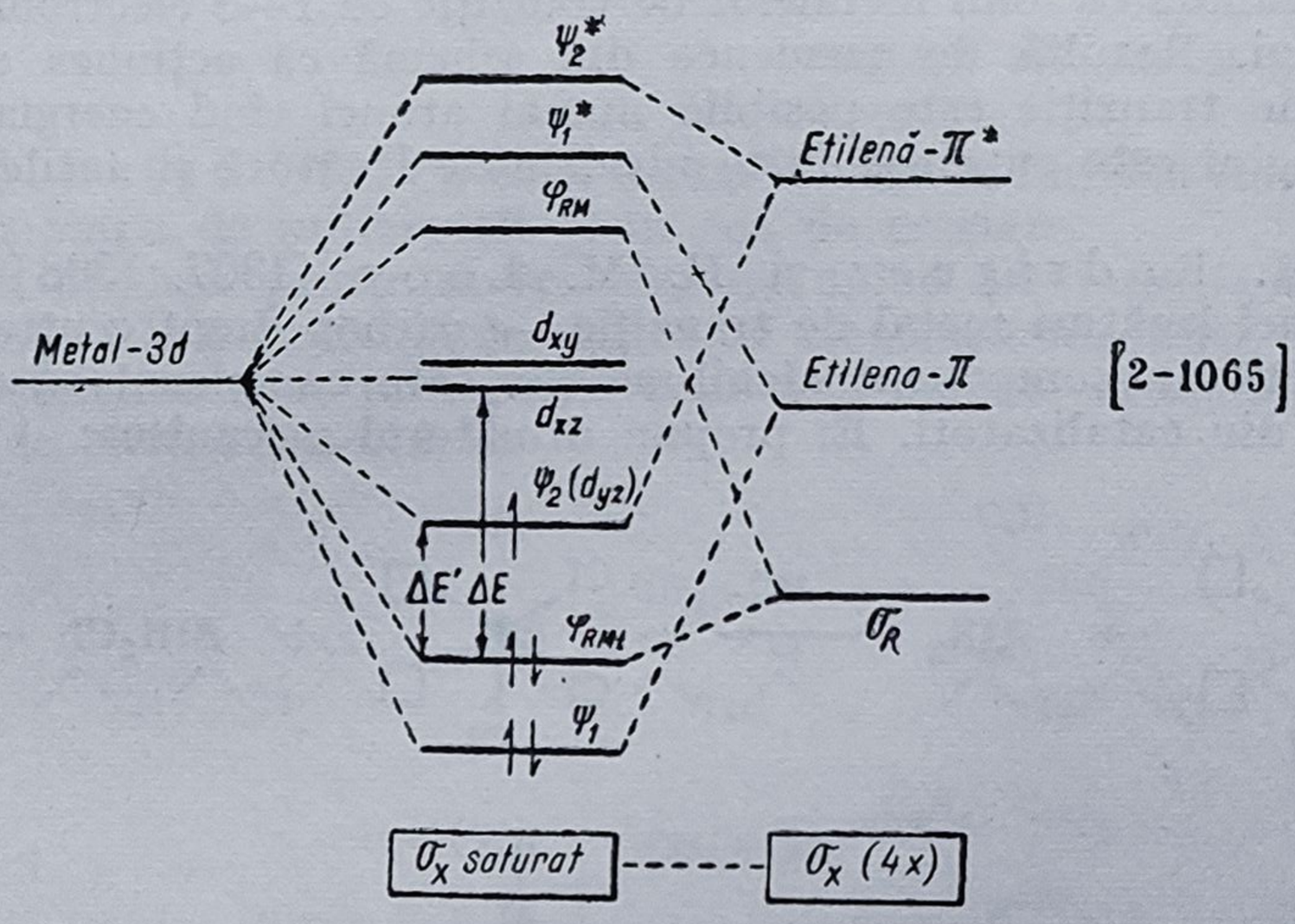


[2–1064]



Secvența ce conduce la polimerizare corespunde sugestiei lui D. B. Ludlum și colab. ca și celei a lui W. L. Carrick, cu excepția faptului că macroanionul crescător schimbă locul după fiecare înserare de monomer cu poziția vacantă.

Mecanismul lui P. Cossee admite o forță conducătoare a polimerizării; olefina este coordinată la atomul metalului de tranziție în poziția vacantă a octaedrului printr-un complex π. Autorul descrie acest proces folosind o diagramă energetică a orbitalilor moleculari pentru cazul complexului octaedric $RTiCl_4$:



[2-1065]

Pentru simplificare, orbitalii 4*s* și 4*p* nu au fost luați în considerație, iar legătura Ti—Cl a fost socotită 100% ionică.

Atunci cînd o olefină nu este complexată la $RTiCl_4$, ΔE reprezintă energia cu care trebuie excitat un electron din legătura Ti—Cl, pentru a o slăbi. Deoarece catalizatorul poate fi păstrat un timp îndelungat, ΔE este destul de mare astfel încît să mențină intactă legătura Ti—Cl în absența olefinei.

Cînd olefina e coordinată la complexul octaedric $RTiCl_4$ ia naștere un nou nivel energetic $\psi_2(d_{yz})$ datorită înterpătrunderii orbitalilor *d* ai metalului cu orbitalii (antilegătură) π* ai etilenei. Acest nou orbital este inferior nivelului energetic al orbitalilor fundamentali 3*d* ai metalului, așa încît un electron al legăturii metal-carbon (ψ_{RMt}) poate fi excitat în interiorul său. În cazul cînd $\Delta E'$ este mai mic decît lacuna energetică critică din modelul lui Chatt și Shaw [1283] gruparea alchilică va fi desprinsă sub formă de radical și atașată la atomul de carbon cel mai apropiat al olefinei în timp ce celălalt capăt al olefinei se fixează la metal.

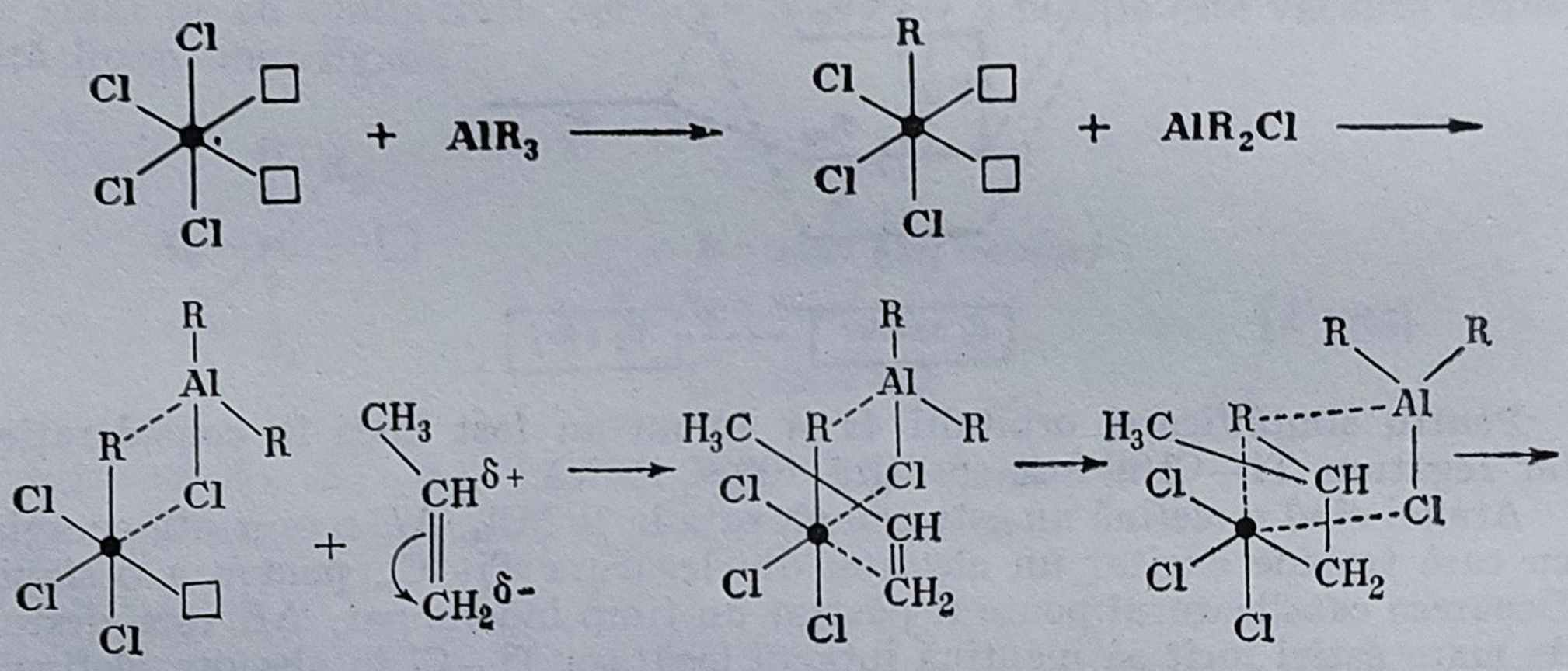
În acest mod este micșorată energia de activare pentru un astfel de rearanjament în care gruparea alchilică se deplasează de la metalul de tranziție către cel mai apropiat atom de carbon al olefinei.

P. Cosse punctează de asemenea faptul că legăturile metal de tranziție — carbon izolate, trebuie să fie suficient de stabile în absența olefinei

coordinate, această condiţie necesitînd ca electronegativitatea ionului metalic să fie îndeajuns de mică. În acelaşi timp legătura trebuie să devină suficient de labilă atunci cînd o moleculă de olefină este coordinată în poziţia vacantă.

Modelul propus de P. Cosse permite să se prevadă că numai anumite metale de tranziţie pot fi catalizatori eficienţi. Conform diagramei sale energetice a orbitalilor moleculari, se pare că activitatea metalului de tranziţie — nu depinde de prezenţa electronilor în orbitalii d_{yz}, d_{xz} şi d_{zy}. Oricum nu-i permis ca doi electroni să fie prezenţi în orbitalul $\psi_2(d_{yz})$; aceasta înseamnă că ionii metalelor de tranziţie cu 1—3 electroni *d* impari, pot fi activi. Rezultă de asemenea din schemă că acţiunea specifică a metalului de tranziţie este posibilă numai atunci cînd energia nivelului 3*d* a metalului este cuprinsă între nivelele de legătură şi antilegătură ale olefinei.

L. A. M. Rodriguez şi H. M. Looy [1307, 1308] afirmă că folosirea unei legături metal de tranziţie — carbon drept centru de creştere, necesită un component alchil-metalic care complexat să facă parte integrantă din catalizatori. Ei propun următorul mecanism:



[2–1066]

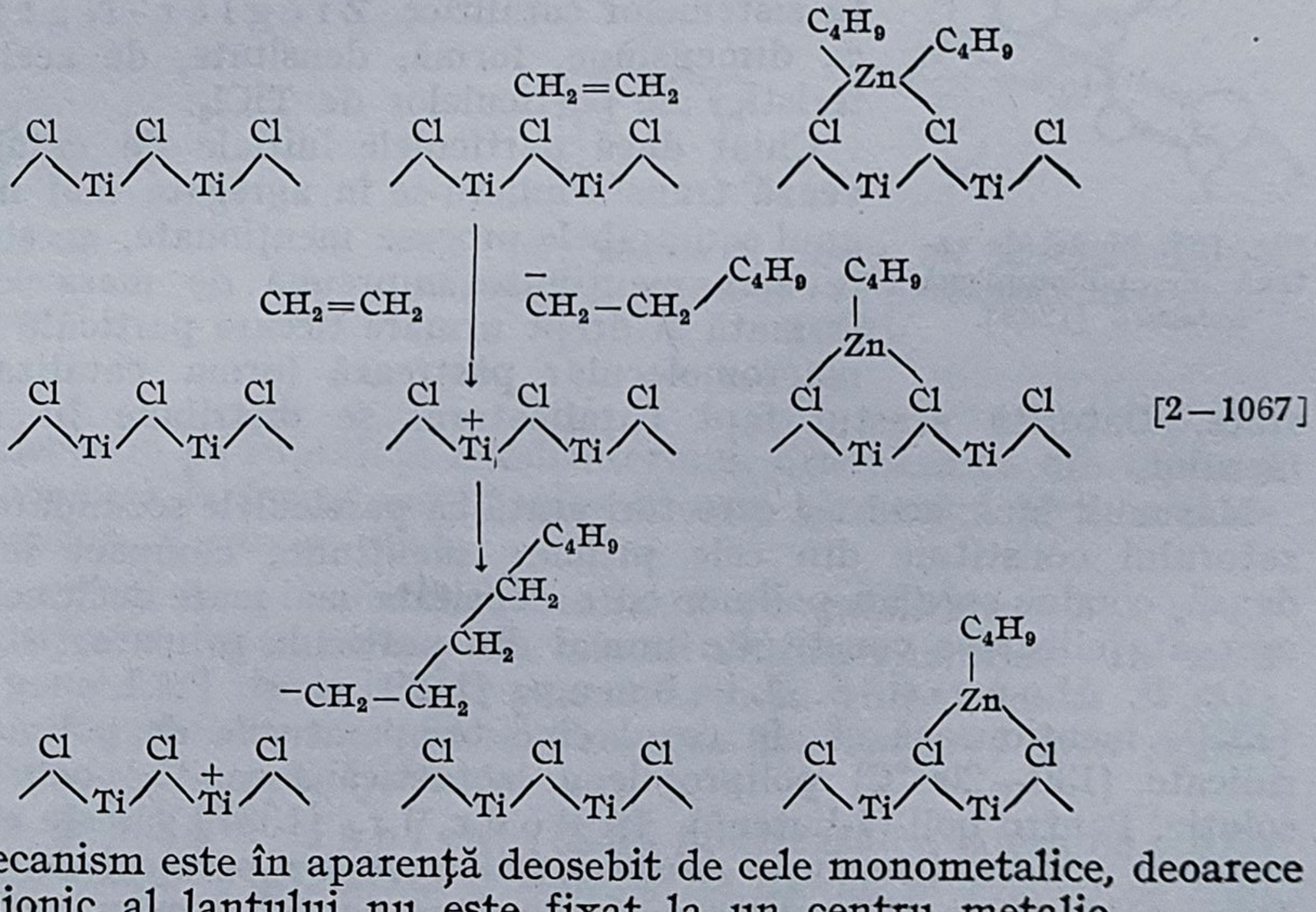
Schema lor urmează strîns mecanismul lui P. Cossee [1325, 1326] şi conţine elemente ale celor propuse mai de mult de către G. Natta şi colab. [1318] şi F. Patat şi H. Sinn [1319]. Ei o consideră deosebită în ceea ce priveşte orientarea stereospecifică a grupei metilice

a moleculei de propilenă în polimerizare, fapt dictat de necesitatea unei interacţiuni sterice minime cu grupele fixate la atomul de Al. Din cauză că la fiecare act de creştere se produce o schimbare de poziţie între o vacanţă şi macroionul crescător, în scopul conservării condiţiilor esenţiale de stereospecificitate este necesară o migrare a ultimului în poziţia sa iniţială. Se consideră că forţa conducătoare pentru această migrare, ar proveni din coordinarea favorabilă cu atomul de aluminiu a carbonului 1 din lanţul crescător.

2.9.4.2.3. Mecanismul lui A. Gilchrist

A. Gilchrist [1327] a emis un mecanism ce implică fixarea anionului atît în etapa de iniţiere cît şi în cea de creştere.

Iniţierea decurge printr-un transfer de anion (R^-) de la componenta alchil-metalică, la o moleculă de olefină de asemenea adsorbită pe suprafaţa $TiCl_4$; creşterea are loc prin adiţia capătului anionic al olefinei la o altă moleculă de olefină adsorbită;



[2—1067]

Acest mecanism este în aparenţă deosebit de cele monometalice, deoarece capătul anionic al lanţului nu este fixat la un centru metalic.

2.9.4.3. Formarea polimerilor stereoregulaţi

G. Natta şi P. Corradini [1283] au demonstrat că lanţurile macromoleculare stereoregulate minimalizînd interacţiunile sterice dintre substituenţii laterali, se caracterizează printr-o formă de elice. Se consideră

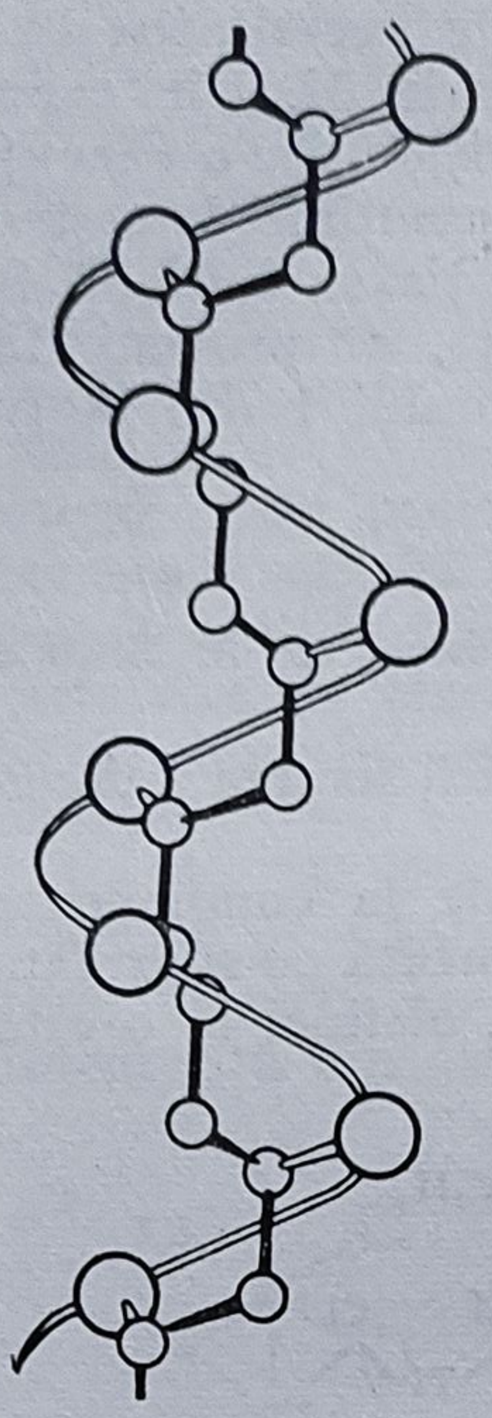


Fig. 165. Model de catenă de polipropilenă *izotactică* [1283].

că în însuşi procesul de creştere lanţul obţine această formă ; mai multe astfel de lanţuri helicoidale se constituie în agregate ce formează particula de polimer cristalin.

În figura 165 se prezintă o catenă model de polipropilenă izotactică [1283].

Polimerul cu cristalinitate ridicată (densitate 0,92 g/cm³) se caracterizează printr-o temperatură de fuziune egală cu 170 °C [1328].

Un lanţ model de polipropilenă sindiotactică se redă în figura 166 ; probele cu cristalinitate ridicată ($d = 0{,}885$ g/cm³) au o temperatură de fuziune de circa 130 °C.

În fig. 167 se prezintă lanţuri model de poli -(butadienă-1,2-sindiotactică) şi poli-(cis-1,4-pentadiena sindiotactică), de asemenea cu formă elicoidală [1298].

C. W. Hock [1312] a demonstrat că o serie de caracteristici de bază ale polimerului format în prezenţa sistemelor catalitice Ziegler-Natta, depind ca dimensiune, formă, densitate, de aceleaşi caracteristici ale particulelor de $TiCl_3$.

Chiar dacă particulele iniţiale de catalizator clivează transformîndu-se în agregate mai mici printr-unul sau ambele procese menţionate, aceste fragmente sînt menţinute împreună de masa de polimeri formată şi drept urmare fiecare particulă de compus macromolecular păstrează forma catalizatorului-părinte. Datorită acestui fapt catalizatorul se distribuie în masa polimerului.

Mai mult încă, aceleaşi cercetări arată că particulele secundare ale catalizatorului constituie din cele primare menţinute compact într-o formă densă, conduc spre un polimer cu o densitate mai mare decît cel format cu agregate eliberate constituite numai din particule primare.

D. F. Hoeg şi S. Liebman [1329] ca şi P. Longi şi colab. [1330] menţionează că, în cazul cînd temperaturile de polimerizare sînt ridicate (130—200 °C) polipropilena izotactică formată poate rămîne în soluţie. Pentru poli-(1-butenă) J. Boor Jr. [1331] găseşte că polimerul izotactic rămîne în soluţie dacă se utilizează temperaturi de peste 50 °C. Deci, căldura de polimerizare şi creşterea lanţului macromolecular sînt suficiente pentru a dezagrega particulele secundare.

Morfologia poliolefinelor polietilenă şi poli-(α-olefine) ce se formează pe suprafaţa eterogenă a catalizatorului Ziegler este în aparenţă diferită de cea a aceloraşi polimeri cristalizaţi din topitură sau soluţie.

P. Blais şi R. St. J. Manley [1332] au comunicat recent că polimerul format pe suprafaţa eterogenă a catalizatorului Ziegler este constituit din unităţi fibrilare lungi cu catene pliate (cu falduri). S-a sugerat totodată că aceste fibrile se formează prin cristalizarea catene-

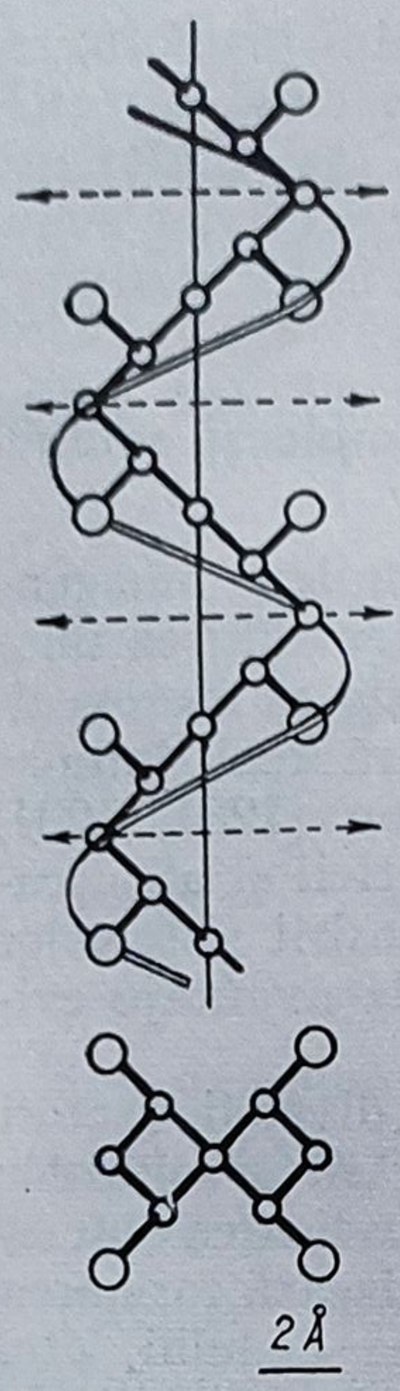


Fig. 166. Model de catenă de polipropilenă *sindiotactică* [1282].

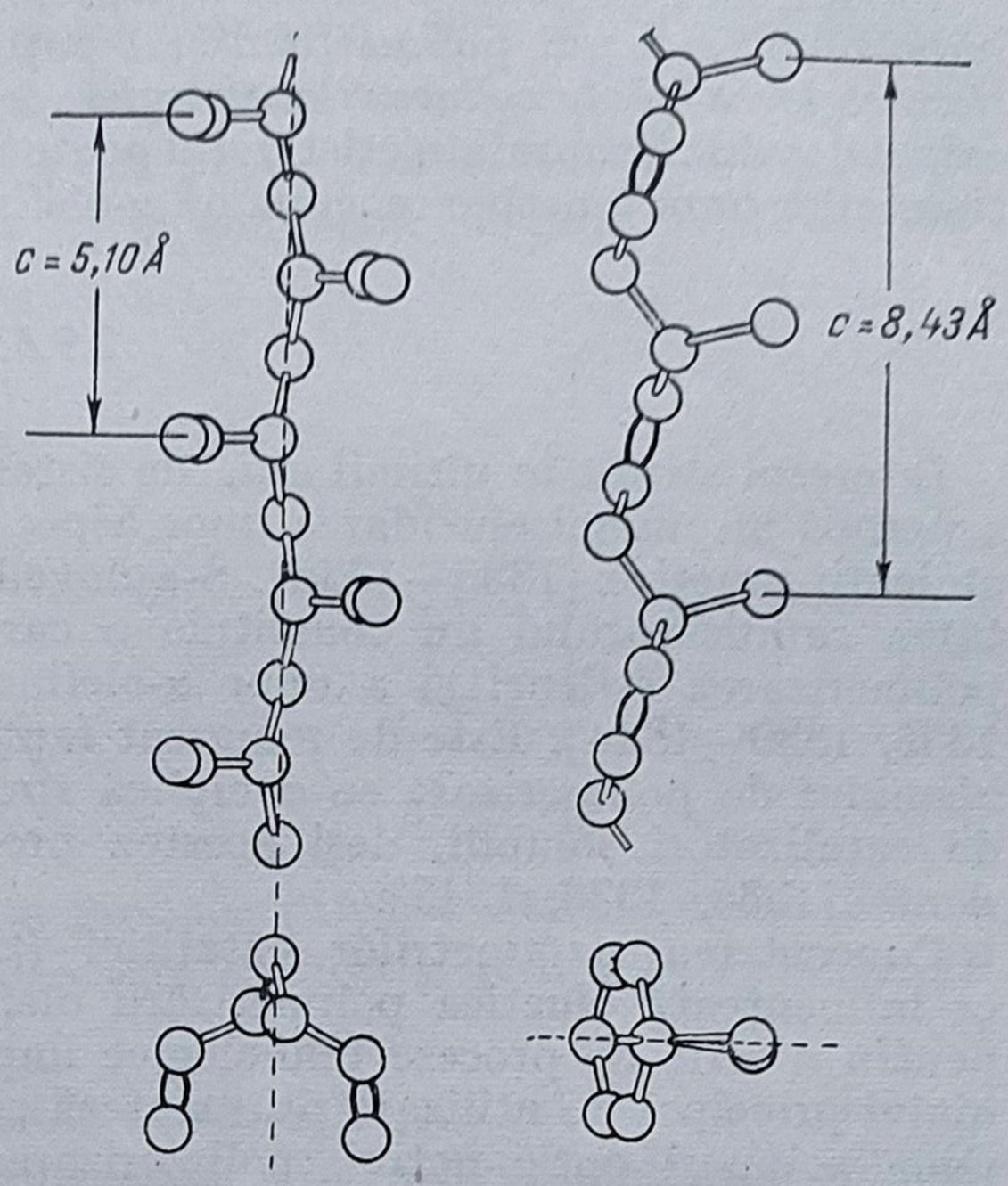


Fig. 167. Modele de catene de poli-(1,2-butadienă *sindiotactică*) și poli-(1,4-*cis*-pentadienă *sindiotactică*) [1283].

lor macromoleculare pe suprafața catalizatorului. Cristalizarea din topitură sau soluție conduce la forme morfologice în care elementul structural de bază este lamelar cu catene pliate.

Interesant e faptul că polietilena realizată cu catalizator Ziegler solubil e constituită de asemenea din cristali singulari lamelari. În cazul cînd aceste constatări vor putea fi generalizate în viitor, *devine posibilă stabilirea naturii catalizatorului folosit (eterogen sau omogen) prin examinarea morfologiei polimerului format.*

P. Blais și R. St. Manley [1332] precizează că viteza de cristalizare a polistirenului la suprafața cristalului, în timpul procesului de polimerizare, este mult mai mare ca cea în topitură sau soluție.

De asemenea în timp ce poli-(1-butena) topită trece prin următoarea transformare evidențiată de F. Danusso și G. Gianotti [1333],

$$\text{Polimer topit} \xrightarrow[\text{(minute)}]{\text{repede}} \text{forma II (elice-4 spire)} \xrightarrow[\text{(ore)}]{\text{lent}} \text{forma I (elice-3 spire)},$$

J. Borr Jr. și colab. [1331] ca și J. P. Rakus și colab. [1334] constată că la polimerizarea eterogenă nu se observă formarea polimerului II (instabil) ci numai a tipului I.

În concluzie se poate sublinia faptul că suprafaţa cristalului joacă un rol important în cursul polimerizării cel puţin sub următoarele două direcţii: *stereoreglarea şi dezvoltarea morfologiei polimerilor formaţi*. Mai mult încă există dovezi că suprafaţa cristalului poate favoriza o creştere selectivă a enantiomerilor unui amestec racemic de α-olefine la centrii activi individuali.

2.9.4.4. Catalizatori complecşi solubili

Interesul stîrnit în ultimii ani, de sistemele catalitice complexe omogene a permis nu numai elucidarea unor aspecte teoretice ci şi dezvoltarea unor aplicaţii practice [1335—1338]. S-a dovedit cu această ocazie că eterogenitatea catalizatorului nu constituie o caracteristică necesară realizîndu-se polimerizarea etilenei şi a unor α-olefine în mediu omogen [1281, 1291, 1335, 1339—1344]. Este de remarcat faptul că studiul cineticii şi al mecanismului de polimerizare se complică simţitor în cazul folosirii sistemelor de catalizatori solubili, deşi acestea prezintă şi o serie de avantaje evidente [1335, 1336, 1345].

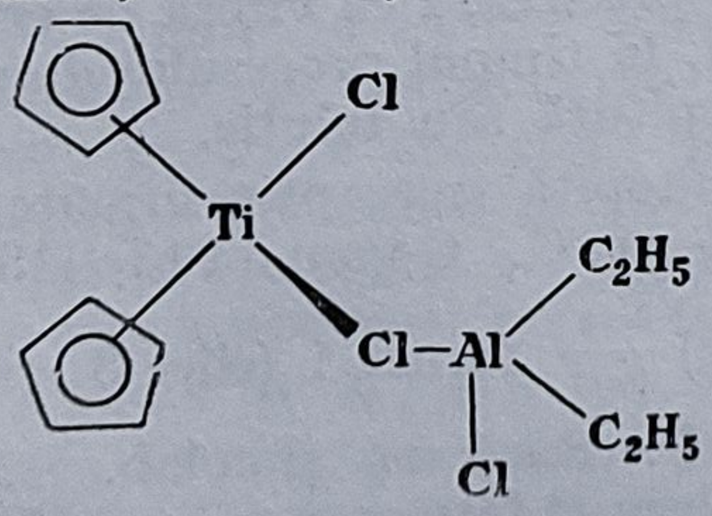
Cunoaşterea parametrilor catalitici (ţinînd seama de diverşii factori ce influenţează cinetica polimerizării olefinelor) ajută la găsirea soluţiilor pentru o serie de procese tehnologice importante ca şi la indicarea domeniului principal de utilizare prin sinteză asimetrică ce favorizează formarea unor polimeri optic activi, polimerizarea prin deschiderea ciclului, etc.

Multe aspecte ale utilizării catalizatorilor solubili au fost clarificate în lucrările lui A. V. Topciev şi colab. [1337] ca şi ale lui I. Kuper [1345].

Primii care au relatat posibilitatea polimerizării etilenei cu complecşi solubili obţinuţi în urma interacţiunii $(C_5H_5)_2TiCl_2$ cu Al-alchili au fost Natta şi colab. [1339] şi D. S. Breslow [1346]. D. S. Breslow şi N. R. Newburg [1335] reţin că în complecşii solubili (de culoare albastră) Ti se află în stare trivalentă; reducerea Ti^{4+} implică după părerea acestora trei stadii şi anume:

— formarea complexului dintre $(C_5H_5)_2TiCl_2$ şi Al(alchili)$_3$;
— alchilarea diclorurei de tip sandwich;
— desfacerea legăturii titan-alchil.

Primul stadiu al formării complexului din componentele sistemului catalitic, se desfăşoară foarte repede:

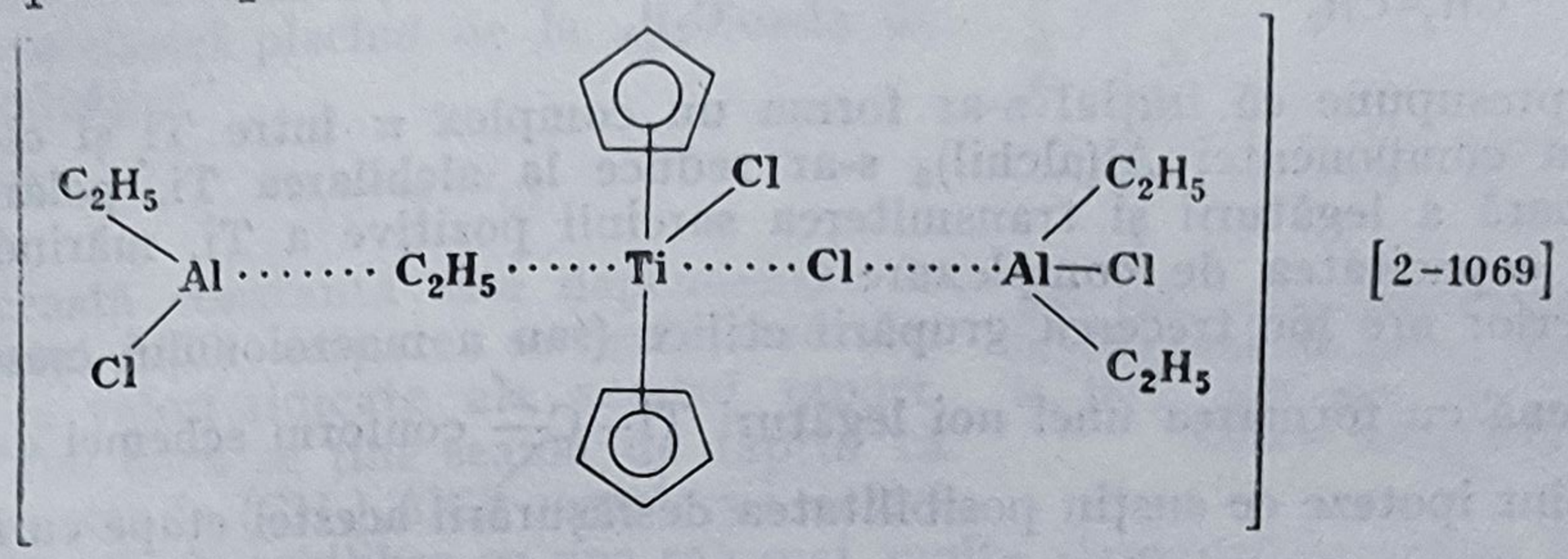


[2-1068]

Una dintre structurile posibile ale complexului

Următoarele stadii sînt ceva mai complicate.

Plecînd de la faptul că viteza alchilării și reducerea Ti în complex depind de natura ($AlEt_2Cl$ sau $AlEt_3$) și concentrația componentei organo-metalice, se emite următoarea ipoteză : alchilarea nu este un simplu schimb al grupei alchilice cu atomul de clor în compușii cu punte ci este însoțită de o reacție dintre complecși (de compoziție 1 : 1) și compusul suplimentar alchil-aluminiu, posibilă printr-un mecanism S_{N2}.



[2–1069]

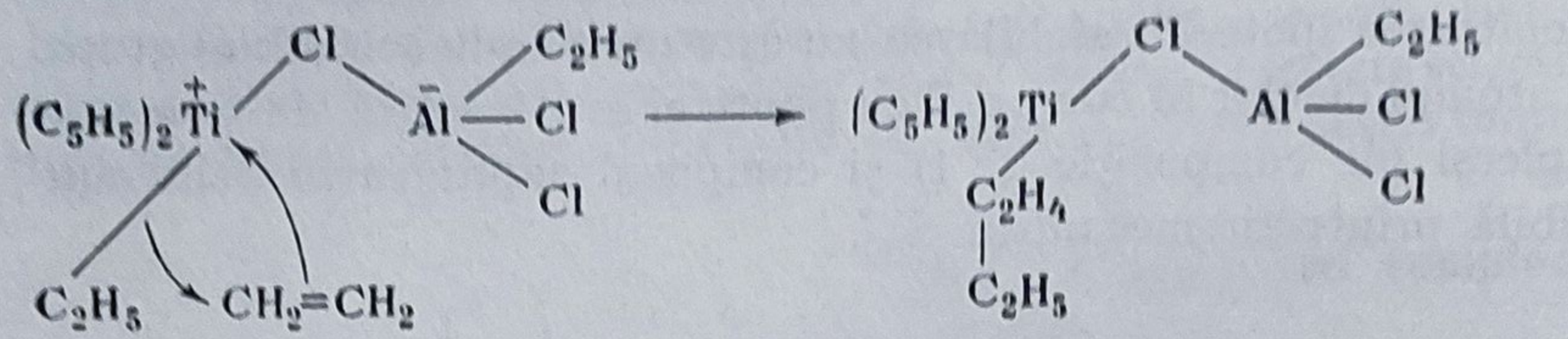
Se presupune că reducerea Ti se produce printr-o descompunere homolitică a legăturii alchil-titan, deși nu este exclusă și posibilitatea reducerii Ti după un alt mecanism.

Produsul interacțiunii $(C_2H_5)_2TiCl_2$ cu $Al(C_2H_5)_2Cl$ este un complex cu Ti^{3+} (culoare albastră), cu o activitate scăzută în cazul polimerizării etilenei, complex ce confirmă datele obținute de G. Natta [1339] în cazul celui pe bază de $Al(C_2H_5)_3$.

D. S. Breslow și N. Newburg [1347] au stabilit că amestecul proaspăt de $(C_5H_5)_2TiCl_2$ și $Al(C_2H_5)_3$ ce formează ca și complexul „albastru" un sistem catalitic deosebit de activ în cazul în care monomerul (etilena) conține urme de oxigen (0,03%). W. Long și D. S. Breslow [1348] arată că viteza de polimerizare a etilenei crește cu concentrația complexului intermediar $(C_5H_5)_2TiC_2H_5Cl.AlC_2H_5Cl_2$, fapt ce confirmă o idee anterioară [1347] după care componenta activă a catalizatorului ar fi un complex ce conține Ti^{4+} alchilat.

S-a emis părerea [1335] că membrii familiei de catalizatori Ziegler nu diferă prin mecanismul de acțiune ci prin valența metalului de tranziție din complex, valență ce condiționează de fapt activitatea catalizatorului. Se consideră că deosebirile principale provin din stabilitatea legăturii $Mt—C\lessgtr$. Cu scăderea valenței metalului tranzițional se creează în complex o legătură mai stabilă $Mt—C\lessgtr$ ce mărește viața centrilor activi și masa moleculară a polimerului format micșorînd constanta vitezei reacției de creștere a macroionilor. D. S. Breslow și N. R. Newburg [1335]

consideră că mecanismul creşterii macroanionilor are la bază înserarea monomerului între gruparea alchilică şi Ti:



[2-1070]

Se presupune că iniţial s-ar forma un complex π între Ti şi olefină; funcţia componentei $Al(alchil)_3$ s-ar reduce la alchilarea Ti, polarizarea ulterioară a legăturii şi transmiterea sarcinii pozitive a Ti, mărindu-i-se astfel capacitatea de complexare.

Ulterior are loc trecerea grupării etilice (sau a macroionului crescător) la etilenă cu formarea unei noi legături Ti—C< conform schemei de mai sus. Sînt ipoteze ce susţin posibilitatea desfăşurării acestei etape cu implicarea legăturii Al—C<. Este însă mult mai probabilă creşterea prin legătura Ti—C< deoarece se cunosc sisteme catalitice ce implică numai componenţi pe bază de Ti [1327, 1349].

J. C. W. Chien [1350] a obţinut o serie de date cantitative în studiul procesului de polimerizare a etilenei cu sistemul de catalizatori solubili $(C_5H_5)_2TiCl_2$-$Al(CH_3)_2Cl$. Bazîndu-se pe date spectrofotometrice şi cinetice, el consideră că amorsarea creşterii lanţului presupune o reacţie rapidă dintre componentele catalizatorului cu formarea unor complecşi inactivi, care apoi, cu o viteză măsurabilă se transformă în centri activi din punct de vedere catalitic.

Funcţie de complexul activ, se consideră posibile, trei tipuri de structuri ce diferă în special prin poziţia grupei alchilice implicate în reacţia de creştere a lanţului;

— grupări alchilice dispuse în punte între Ti şi Al;
— grupări alchilice legate numai de Ti;
— grupări alchilice legate de Al.

Se preferă primele două structuri, deoarece sînt cunoscute sisteme catalitice ce constau numai din compuşi de Ti ca:

$CH_3—TiCl_3$; $CH_3—TiCl_3$ şi $TiCl_3$; $(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$ şi $TiCl_4$

Astfel funcţia componentei alchil-aluminiu este de agent alchilant al Ti^{4+} şi de a creea, analog acidului Lewis, un deficit de electroni în Ti, şi de a mări probabilitatea formării complexului π dintre Ti şi etilenă.

Se presupune că creşterea macroionilor constă în formarea unui astfel de complex pe seama participării electronilor π ai dublei legături din monomer şi a orbitalilor *3d* din Ti; ar urma trecerea grupelor alchilice de la Ti la monomer şi stabilirea unei legături σ între Ti şi monomer.

Viteza de iniţiere a procesului poate fi stabilită prin creşterea conţinutului în C^{14} atunci cînd se foloseşte un compus organo-metalic cu atom marcat, ca de exemplu: $(C^{14}H_3)_2AlCl$ [1350]. S-a stabilit, în această situaţie că reacţia de iniţiere este de ordinul 1, constanta vitezei (k_1) calculîndu-se după metoda clasică plecînd de la „perioada de înjumătăţire"

$$k_1 = \lg 2/t_{1/2}$$

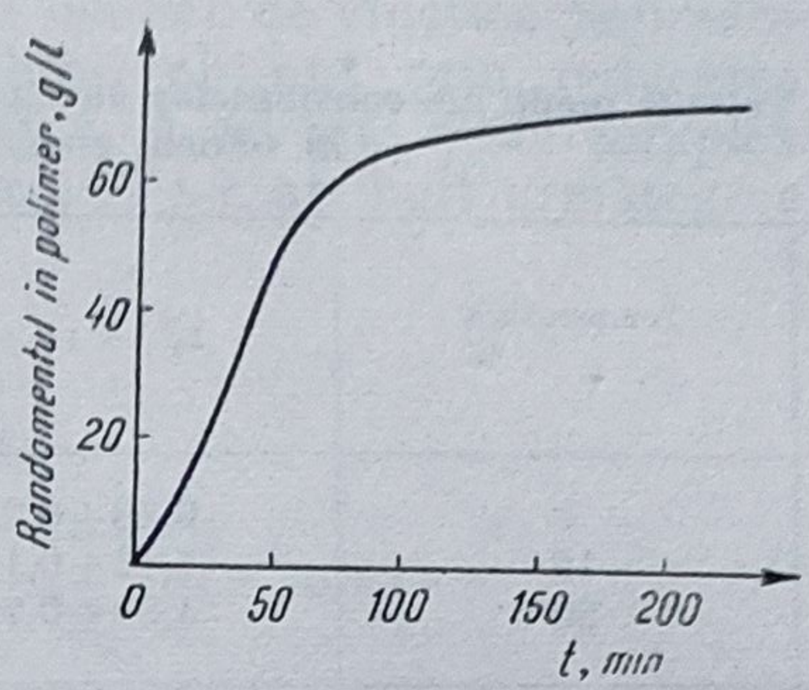


Fig. 168. Dependenţa randamentului în polietilenă de durata polimerizării la 15°C, 100 mm Hg şi raport Al/Ti = 2,5 [1350].

Această constantă este dependentă de raportul Al/Ti; iniţierea se desfăşoară mai lent la valori ridicate ale acestui raport, mai ales dacă se ţine seama de faptul că la un exces de $(CH_3)_2AlCl$ complecşii activi se pot afla în echilibru cu una sau mai multe structuri complexe inactive şi stabile datorită prezenţei unui atom de Cl puternic electronegativ în componenta organo-metalică. Datele experimentale obţinute de N. D. Zavorohin [1350] la polimerizarea etilenei în prezenţa $(C_5H_5)_2TiCl_2 + Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ arată că cu creşterea raportului Al/Ti scade perioada de inducţie şi sporeşte viteza de iniţiere.

Constanta vitezei de creştere (k_2) a fost determinată din ecuaţia vitezei de polimerizare (v)

$$v = k_2[C^*][M], \qquad [2-1071]$$

în care:

k_2 este constanta vitezei de creştere a lanţului;
$[C^*]$ — concentraţia centrilor activi;
$[M]$ — concentraţia monomerului.

Viteza globală de polimerizare s-a determinat din tangenta unghiului format de sectoarele drepte ale curbei conversie-timp (fig. 168).

Valorile k_2 rămîn aproximativ constante la o concentraţie $(C_5H_5)_2TiCl_2$ cuprinsă între 0,25—4 moli/l şi raporturi Al/Ti de 1—20, în domeniul presiunii monomerului cuprins între 50—255 mm Hg.

$[C^*]$ s-a determinat din conţinutul de I^{131} în probele de polimer, rezultat al separării acestuia din complecşii catalitici activi de către lanţurile crescătoare.

Folosind I^{131} autorul a demonstrat că întreruperea creşterii lanţurilor se datoreşte unei disproporţionări bimoleculare; în această situaţie constanta de întrerupere (k_3) s-a calculat cu relaţia:

$$-\frac{d[C^*]}{dt} = k_3[C^*]^2. \qquad [2-1072]$$

S-a observat totodată că valorile k_3 scad cu creşterea raportului Al/Ti. În tabela 186 se prezintă valorile medii ale constantelor reacţiilor elementare obţinute la diferite temperaturi de polimerizare [1350].

Tabela 186

Valorile medii ale constantelor de viteză ale reacţiilor elementare în cazul polimerizării etilenei în toluen, cu sistemul $(C_5H_5)_2TiCl_2$-$Al(CH_3)_2Cl$ [1350]

Temperatura °C	$k_1^{+)} \times 10^3$ s^{-1}	k_2 $l \times mol^{-1} \times s^{-1}$	$k_3^{+)}$ $l \times mol^{-1} \times s^{-1}$
0	0,28±0,2	1,5±0,1	0,49±0,05
15	1,12±0,1	5,2±0,5	2,02±0,40
30	4,99±0,7	13,6±1,4	9,07±0,6

+) Al/Ti≤2,5

Dependenţa valorilor medii ale k_1, k_2, k_3 de temperatură răspunde ecuaţiei lui S. Arrhenius. Energiile de activare ale reacţiilor elementare calculate din panta dreptelor corespunzătoare au următoarele valori: $E_1 = 15{,}5$; $E_2 = 12{,}2$; $E_3 = 16{,}4$ kcal/mol. Energia totală de activare a procesului de polimerizare, calculată din relaţia:

$$E_T = \frac{E_1}{2} + E_2 - \frac{E_3}{2}, \qquad [2-1073]$$

are valoarea 11,75 kcal/mol.

În medie fiecare grupă metilică ce ia parte la iniţiere determină formarea unui lanţ macromolecular.

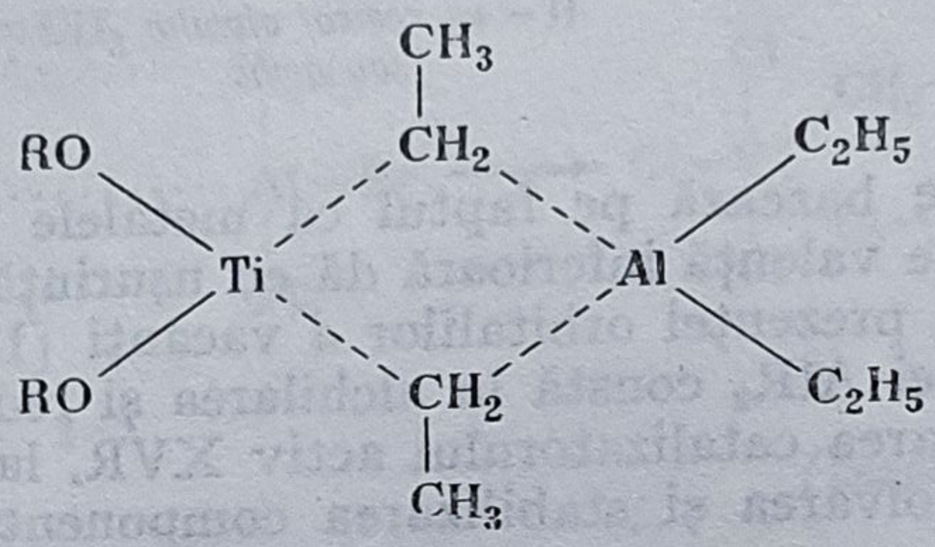
A. Drucker şi J. Daniel [1351] au dovedit că sistemul de catalizatori solubili $(C_5H_5)TiCl_3 + AlR_3$ este inactiv la polimerizarea etilenei, dar poate deveni activ cînd i se adaugă HCl, caz în care catalizează reacţia de sinteză a unei polietilene care nu diferă de cea furnizată de catalizatorii Ziegler.

G. Henrici-Olivé şi S. Olivé [1352] arată că pînă la o transformare de 80%, reducerea Ti cu $C_2H_5AlCl_2$ din $(C_5H_5)_2Ti(C_2H_5)Cl$ este o reacţie de ordinul 2, ceea ce sugerează şi exclude reducerea pe seama descompunerii legăturii alchil-titan.

A. Zefirov şi A. E. Silov [1353] emit ipoteza că ionii $(C_5H_5)_2Ti^+C_2H_5$ din complecşii catalitici determină de fapt polimerizarea etilenei; astfel de centrii se găsesc în soluţie în cazul catalizatorilor omogeni şi la suprafaţă în cazul celor eterogeni. Faptul s-a demonstrat experimental de către A. E. Silov şi colab. [1354] care au studiat sistemul de catalizatori solubili $(C_5H_5)_2TiCl_2 + Al(CH_3)_2Cl$, stabilind că atît reducerea Ti în complex cît şi viteza de polimerizare a etilenei sînt proporţionale cu conductibilitatea electrică a soluţiei (concentraţia ionilor în sistem).

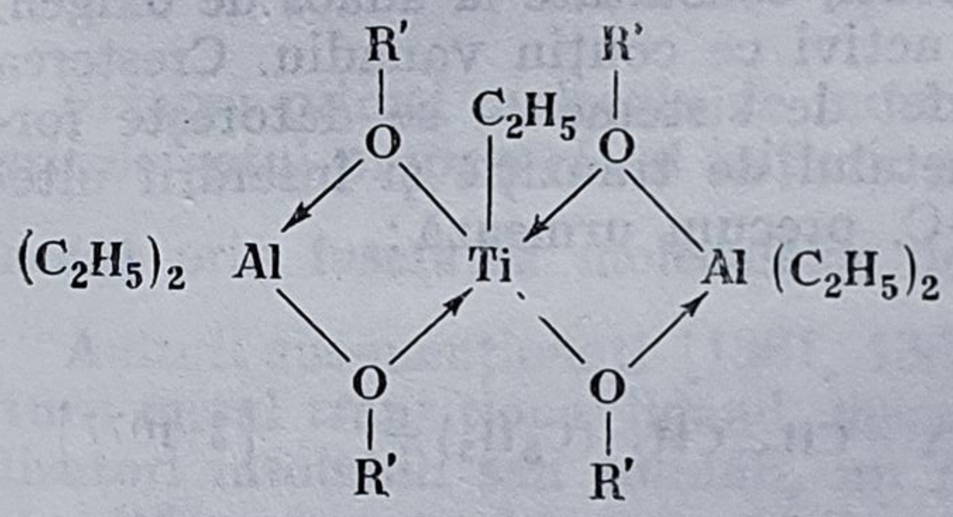
Pentru etilenă, lanţul macromolecular creşte pe seama înserării repetate a monomerului în ionul complex la legătura $(C_5H_5)_2Ti^+—C<$. La polimerizarea α-olefinelor, înserarea determină disproporţionarea spontană a grupelor alchil şi reducerea Ti.

C. Bawn şi R. Symcox [1355] s-au ocupat de cinetica polimerizării etilenei în prezenţa catalizatorului solubil obţinut prin reducerea $Ti(OC_4H_9)_4$ cu $(C_2H_5)_3Al$ la 35°C şi au constatat că cel mai activ complex ia naştere la un raport Al/Ti de 2,5—3; acestuia i s-a atribuit următoarea structură

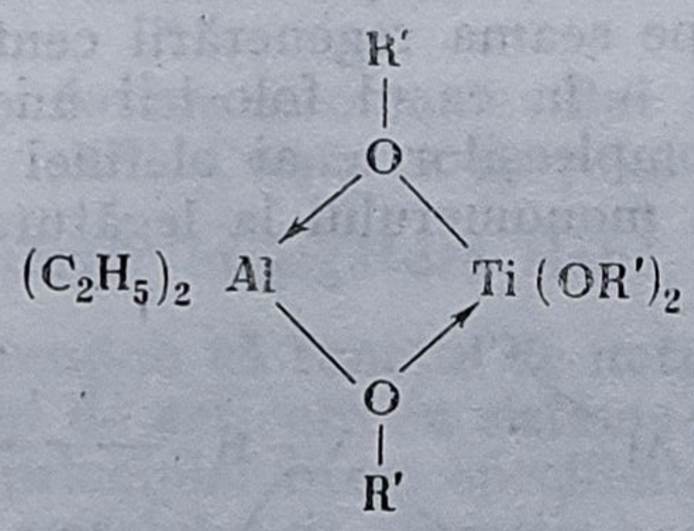


[2-1074]

A. E. Silov şi colab. [1356] folosind drept dizolvant toluen deuterat $C_6H_5—CD_3$ au stabilit că $Ti(OC_4H_9)_4$ se reduce cu Al(alchil)$_3$ nu după un mecanism radicalic, presupus de C. Bawn şi R. Symcox [1355] prin disproporţionare intramoleculară. În baza datelor de conductibilitate electrică şi a spectrelor în domeniul vizibil ei au arătat că variind raportul Al/Ti, este posibilă formarea următorilor doi complecşi:



I



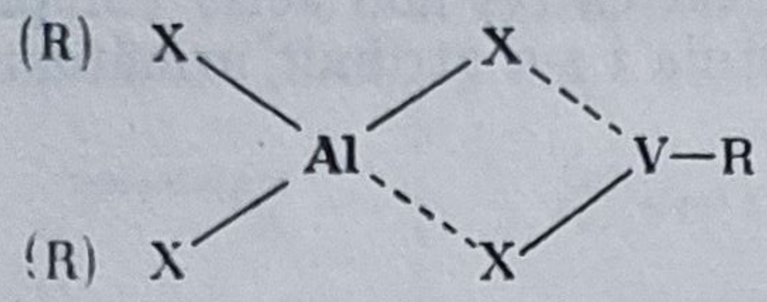
II

[2-1075]

Prin desfacerea legăturilor Ti—C din complexul *I*, se formează ioni-catalizatori activi de polimerizare a etilenei.

Într-o serie de lucrări consacrate studiului catalizatorilor obţinuţi din agenţi reducători şi compuşi de vanadiu, ca: $AlCl_3$ ($AlBr_3$)-VCl_4 ($VOCl_3$)-AlR_3 ($Sn(C_6H_5)_4$) — W. L. Carrick şi colab. [1354—1359] au arătat că aceste sisteme formează catalizatori solubili, capabili să polimerizeze etilena. Astfel, sistemul $AlBr_3$-VCl_4-$Sn(C_6H_5)_4$ este veritabil omogen întrucît soluţia sa nu prezintă efecte Tyndall, iar după filtrare prin filtru bacterian (cu pori de 1 μ) nu-şi pierde activitatea. Un astfel de sistem acţionează cu regenerarea centrilor activi. Din calcul reiese că fiecare moleculă de VCl_4 din complex, formează cîteva sute de catene macromoleculare, ceea ce denotă că centrul activ de vanadiu se regenerează după fiecare act de întrerupere a creşterii. Analiza polarografică a demonstrat

că vanadiul se găsește în stare bivalentă într-un complex catalitic cu structura:



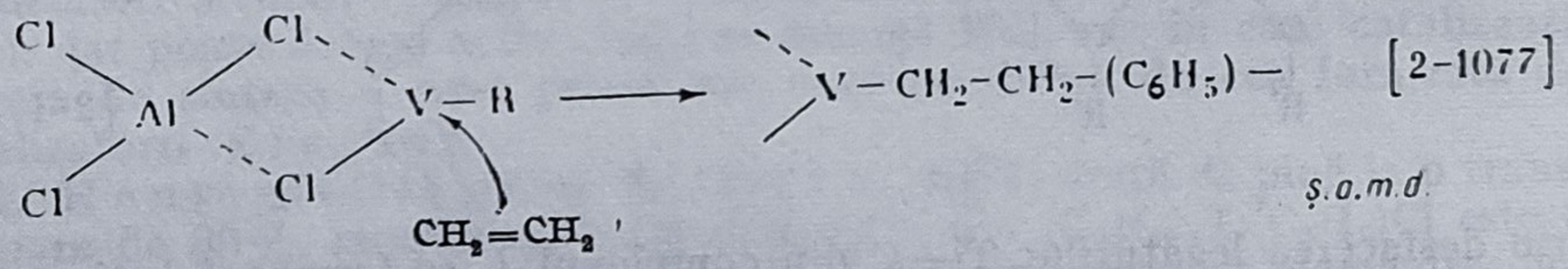
X – *fiind un halogen*
R – *un radical alchilic sau arilic*

[2–1076]

Formarea complexului se bazează pe faptul că metalele tranziționale, inclusiv vanadiul în stare de valență inferioară dă cu ușurință cu olefinele, complecși π labili, datorită prezenței orbitalilor *d* vacanți [1360]. Se presupune că rolul componentei AlR_3 constă în alchilarea și reducerea vanadiului pînă la V^{2+} cu formarea catalizatorului activ XVR, iar rolul $AlBr_3$ sau $AlCl_3$ se reduce la dizolvarea și stabilizarea componentei active din complex.

La studiul sistemului solubil $AlBr_3$-VCl_4-$Sn(C_6H_5)_4$ W. L. Carrick și colab. [1357] au evidențiat o serie de anomalii condiționate de prezența unui conținut diferit de oxigen în etilenă. S-a stabilit cu această ocazie că oxigenul influențează atît asupra activității sistemului cît și asupra proprietăților fizico-chimice ale polietilenei.

Vitezele mari de polimerizare ale etilenei, constatate la adaos de oxigen, se dau pe seama regenerării centrilor activi ce conțin vanadiu. Creșterea lanțului — în cazul folosirii unor astfel de sisteme — se datorește formării complecșilor π ai olefinei cu metalul de tranziție și inserării ulterioare a monomerului la legătura V—C, precum urmează:



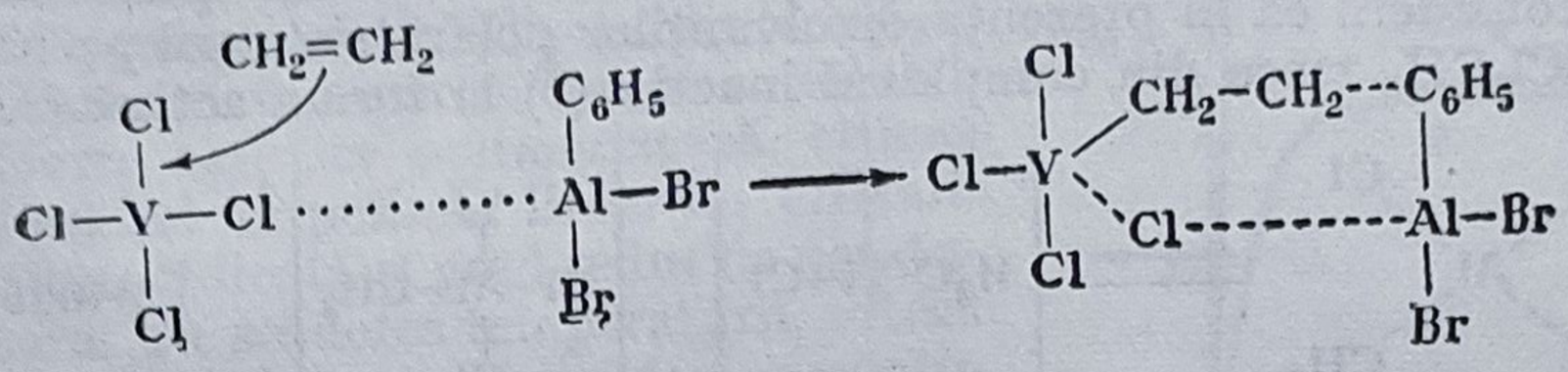
[2–1077]

Mecanismul explică prezența restului fenilic (provenit din catalizator) ca grupare finală în polimer. Astfel, în cursul polimerizării intervin numai legăturile V—C. Pentru formarea unor noi legături active este necesară o nouă alchilare a vanadiului, proces ce decurge mai ușor cînd acesta se află într-o stare de valență superioară. Tocmai această trecere către valența superioară se realizează datorită oxigenului, de regulă printr-un mecanism redox.

Este de remarcat faptul că polietilena obținută cu catalizatorii solubili pe bază de $(C_5H_5)_2TiCl_2$ este perfect liniară și posedă un număr redus de duble legături [1335]. Propilena și alte α-olefine nu polimerizează cu astfel de sisteme solubile.

B. A. Krențel și colab. [1361] studiind activitatea acestui tip de catalizatori solubili, în funcție de timpul necesar formării complexului activ fără monomer, formulează o seamă de considerații asupra structurii

complexului activ şi mecanismului procesului de polimerizare: formarea complexului activ implică în primul stadiu generarea componentei $Al(C_6H_5)Br_2$, care reacţionează cu VCl_4 şi numai în prezenţa monomerului formează un compus foarte activ cu structura:

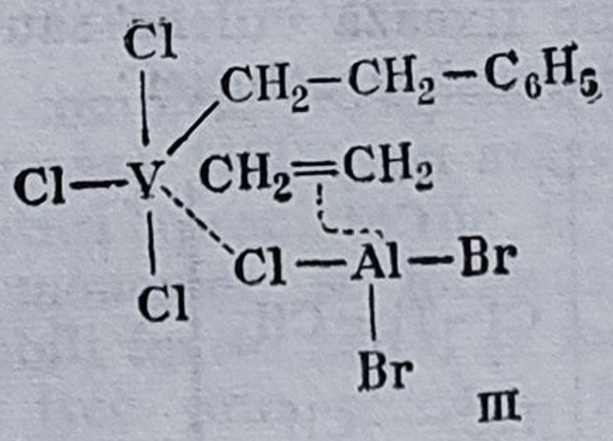


I

II

(Complex intermediar)

[2–1078]



III

[2–1079]

Fixarea primei molecule de monomer şi formarea complexului *III* constituie actul propriu-zis al iniţierii polimerizării. Creşterea lanţului se realizează prin înserarea moleculelor de monomer la legătura slabă V—C.

Autorii sus-menţionaţi [1361, 1362] presupun că funcţie de natura legăturii metal tranziţional-ligand, mecanismul de activare cu sisteme de catalizatori insolubili sau solubili, nu diferă principial. Stereospecificitatea, pe de altă parte este determinată de natura metalului de tranziţie participant la formarea centrului activ, indiferent de starea de agregare a catalizatorului. În acelaşi timp natura centrului activ determină microstructura şi însuşirile polimerului format.

Înlocuind Ti prin alte elemente şi folosind catalizatori Friedel-Crafts în locul $Al(alchil)_3$ sistemul se dezactivează.

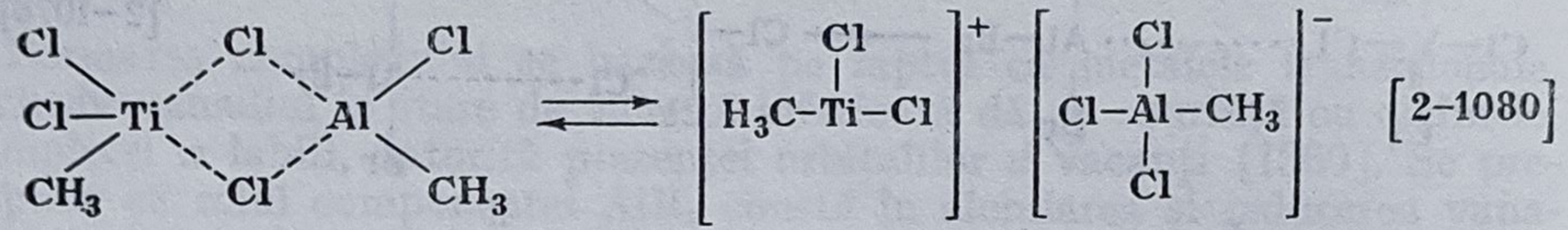
Soluţia sistemului $TiCl_4$-$(CH_3)_2AlCl$ sau CH_3TiCl_3-$AlCl_2CH_3$ în clorură de metilen este transparentă şi posedă o coloraţie de la roşie la galben pal. La introducerea etilenei coloraţia devine roşie-brună şi se intensifică pînă la opalescenţă.

Un factor important al procesului ce influenţează atît viteza de polimerizare cît şi compoziţia produselor formate este temperatura. La —100°C activitatea catalizatorului este redusă; deasupra temperaturii de —50°C viteza de polimerizare creşte, dar se intensifică şi reacţiile secundare ce favorizează formarea polimerilor ramificaţi.

S-a subliniat mai sus şi importanţa raportului molar Al/Ti, ce influenţează în special activitatea catalizatorului şi compoziţia polimerului. Astfel

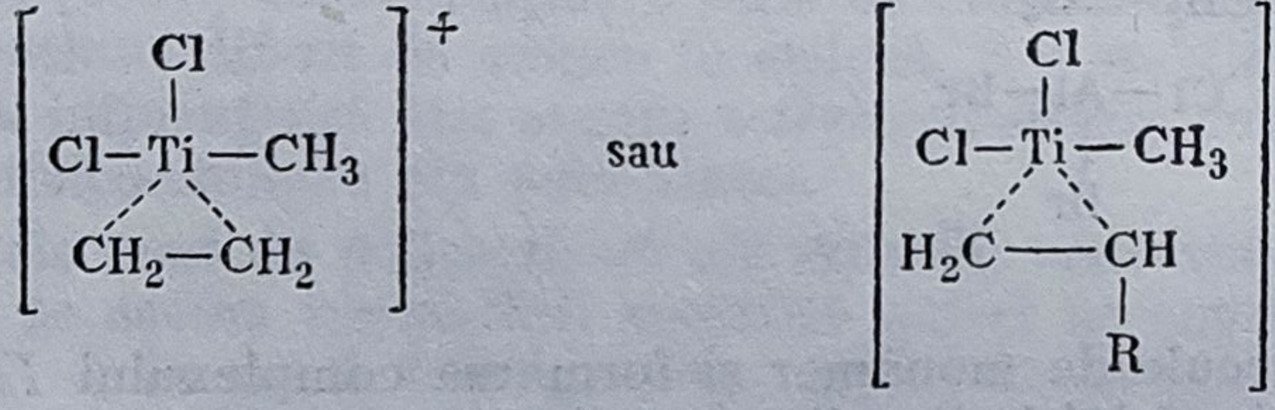
pentru valori cuprinse între 5 şi 10 masa principală a produsului este constituită din olefine cu mai mult de 10 atomi de carbon; la rapoarte egale cu 1—2 din olefine C_4—C_{10}; cu scăderea raportului sub astfel de valori, activitatea sistemului se diminuiază brusc.

Acţiunea catalizatorilor este de asemenea dependentă de polaritatea mediului. Se consideră că în prezenţa dizolvanţilor polari, sistemul pe bază de $TiCl_4$ şi $AlCl_2CH_3$ trece din complexul inactiv (*I*) la forma activă (*II*):



I II [2-1080]

În faza de iniţiere, cationul titanic fixează etilena sau olefina într-un complex ce condiţionează coloraţia intensă a soluţiei:



sau [2-1081]

În această situaţie este exclusă posibilitatea creşterii catenei prin inserarea etilenei la legătura $Ti—CH_3$ deoarece gruparea metilică nu intră în compoziţia produsului. În prezenţa etilenei creşterea are loc printr-un transfer de proton sau de ion hidrură. Această schemă explică formarea tuturor produselor de reacţie.

E. A. Fusman şi colab. [1342, 1363] au studiat în special influenţa naturii dizolvantului asupra activităţii sistemelor de catalizatori solubili cu Ti^{3+} ca:

$(C_5H_5)_2TiCl + (C_2H_5)_2AlCl$ (*I*) $(C_5H_5)_2TiCl + C_2H_5AlCl_2$ (*II*) [2—1082]

Ei au stabilit că aceste sisteme sînt slab active în hidrocarburi alifatice şi aromatice şi devin foarte active în hidrocarburile alifatice clorurate. S-a dovedit că în urma reacţiei cu alchil-cloruri, Ti se oxidează în complecşii *I* şi *II* pînă la tetravalenţă [1342].

Drept urmare, activitatea catalitică ridicată în alchilcloruri a sistemelor solubile

$(C_5H_5)_2TiCl_2 + Al(C_2H_5)_2Cl$ şi $(C_5H_5)_2TiCl_2 + Al(C_2H_5)Cl_2$

este explicată prin apariţia unui ciclu redox.

Polietilena obţinută cu aceste sisteme se caracterizează printr-o polidispersie redusă, un grad scăzut de ramificare, greutate specifică ridicată şi uneori prin însuşiri unice în stare izotropă şi orientată [1364].

Studiind influenţa naturii dizolvanţilor asupra cineticii polimerizării olefinelor cu sisteme VCl_4-$Al(i\text{-}C_4H_9)_3$, N. D. Zavorohin şi A. I. Mahiniko [1343] au constatat că în CCl_4 componenţii $VCl_4 + Al(i\text{-}C_4H_9)_2Cl$ formează un sistem complex solubil, foarte activ ce polimerizează etilena formînd un polimer liniar cu cristalinitate ridicată şi grad redus de nesaturare. Cu scăderea temperaturii viteza de polimerizare a etilenei devine relativ constantă (fig. 169), probabil ca urmare a stabilizării legăturii active V—C (nestabile) din complex [1348, 1365]. Cercetări ulterioare [1366] au arătat că la temperaturi apropiate de 0°C indiferent de monomer, se formează complecşi solubili foarte activi şi nestabili (*I*) ce trec prin reducere în centri cu activitate mai scăzută însă cu o mai bună stabilitate (*II*).

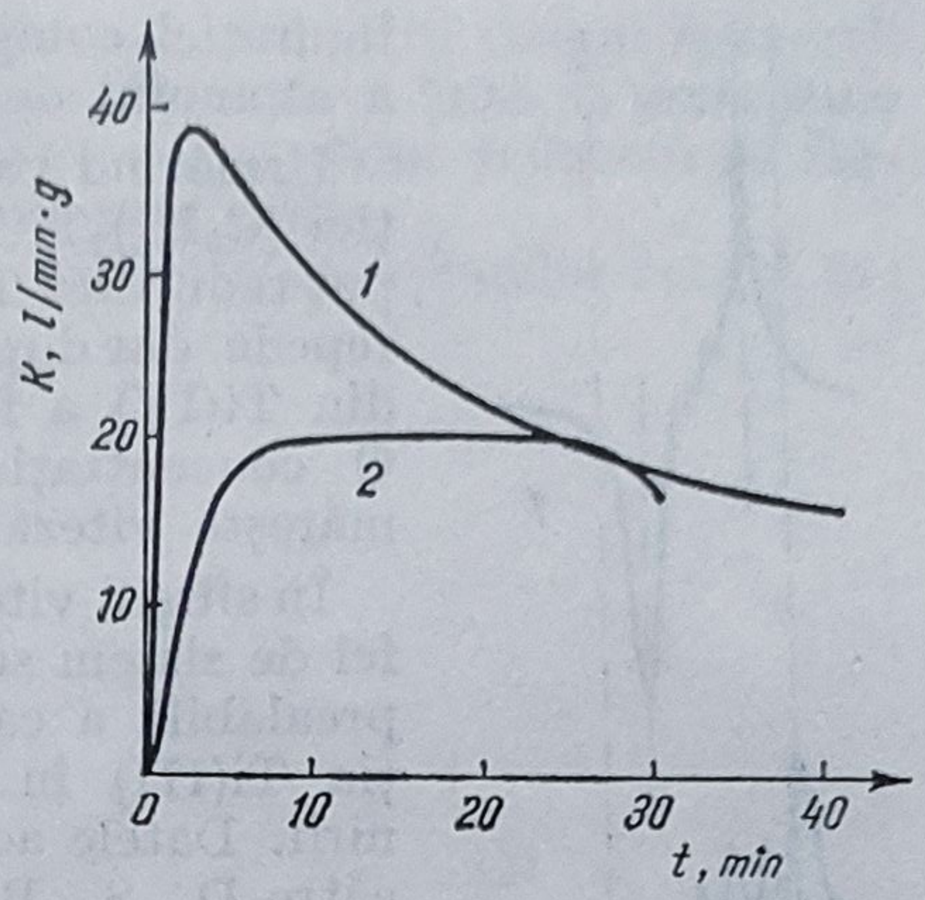


Fig. 169. Cinetica polimerizării etilenei în CCl_4 cu sistemul catalitic VCl_4-$Al(i\text{-}C_4H_9)_2Cl$ [1350].

$[M] = 1{,}4 \cdot 10^{-2}$ mol/l; $[VCl_4] = 0{,}129 - 0{,}62 \cdot 10^{-3}$ mol/l; raport molar Al/V = 10; curba 1 — la 0°C; curba *2* la —20°C; *K* este constanta vitezei de reacţie.

Din date cinetice şi mase moleculare s-au stabilit unele constante pentru sistemul din figura 169. Astfel *K* la —20°C este $72\,l \times mol^{-1}s^{-1}$, iar constanta de întrerupere datorită monomerului $-\ 2{,}6 \times 10^3\,l \times mol^{-1}s^{-1}$.

În interpretarea datelor furnizate de metodele cinetice aplicate la polimerizarea olefinelor se ţine seama de faptul că formarea centrilor activi este un proces complicat ce decurge prin mai multe stadii. Ca urmare a reacţiilor ce se desfăşoară între componenta organo-metalică şi halogenurile metalelor cu valenţă variabilă se obţin diverse tipuri de centri activi ce pot suferi la rîndul lor transformări ulterioare.

Cinetica polimerizării olefinelor depinde foarte mult de natura componenţilor sistemului catalitic ca şi de condiţiile de formare a catalizatorului.

Într-o lucrare recentă [1350] s-a recurs la folosirea unui model de proces de polimerizare în care s-a apreciat că formarea şi dezactivarea centrilor activi se produce după mecanisme mono şi bimoleculare. S-au obţinut ecuaţii ce reflectă cinetica polimerizării olefinelor în condiţii staţionare. Analiza acestor ecuaţii atestă faptul că alura curbelor cinetice este determinată în primul rînd de constanta vitezei reacţiei de formare a centrilor activi care este condiţionată de natura componenţilor şi de mediul în care acţionează sistemul catalitic.

G. Henrici-Olivé şi S. Olivé [1352] expun unele rezultate interesante privind cinetica polimerizării etilenei în sistemele omogene de tipul $(C_5H_5)_2TiCl_2$-$AlC_2H_5Cl_2$ şi $(C_5H_5)_2TiC_2H_5Cl$-$AlC_2H_5Cl_2$ în toluen precum şi o serie de date privitor de aplicarea metodei RES şi a susceptibilităţii magnetice la astfel de sisteme. Acestea au permis controlarea con-

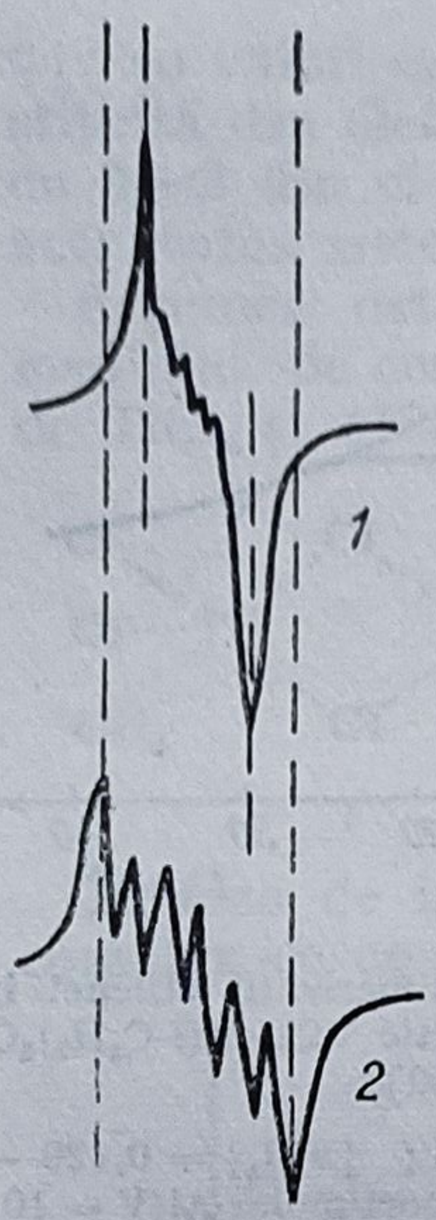


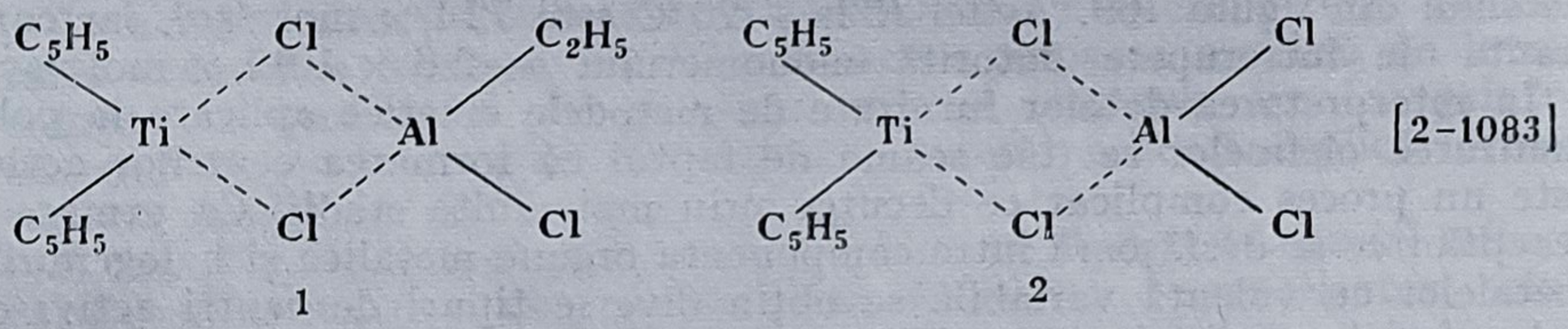
Fig. 170. Spectrele *RES* ale complecşilor *1* şi *2* [1350].

figuraţiei complexului catalitic ca şi starea de valenţă a atomului de Ti conţinut.

Urmărind valenţa Ti din complex pentru cazul reacţiei $(C_5H_5)_2TiCl_2 + Al\,C_2H_5Cl_2$ s-a constatat că la început reducerea Ti(IV) pînă la Ti(III) se desfăşoară relativ repede, dar după circa 30 de ore cînd aproape jumătate din Ti(IV) a fost redus, viteza acestei reacţii scade. O concentraţie mult mai ridicată în $AlC_2H_5Cl_2$ nu măreşte viteza de reducere.

În sfîrşit, viteza de polimerizare a etilenei într-un astfel de sistem scade cu creşterea duratei de îmbătrînire prealabilă a catalizatorului. În acelaşi timp concentraţia Ti(III) în catalizator creşte în decursul îmbătrînirii. Datele acestui studiu confirmă cele constatate de către D. S. Breslow şi N. R. Newburg [1291] ca şi de N. M. Cirkov şi colab. [1342] privitor la dependenţa activităţii catalitice a sistemului solubil $(C_5H_5)_2TiCl_2\ AlC_2H_5Cl_2$ de concentraţia în Ti(IV). Studiile RES arată că sistemul catalitic conţine doi componenţi paramagnetici cu structură diferită.

Din datele mai multor studii [1350, 1367, 1368] rezultă că aplicarea acestei metode a permis identificarea complecşilor cu configuraţiile *1* şi *2*:



[2-1083]

În figura 170 se prezintă spectrele RES ale acestor doi complecşi.

Liniile de structură hiperfină ale spectrului *1* sînt atît de apropiate încît rezoluţia nu poate fi considerată completă. Distanţa dintre aceste linii constituie o măsură a densităţii de spin pe nucleele de Al. Cele şase linii spectrale ale complexului *2* sînt determinate de reacţia electronului impar al Ti(III) cu nucleul de Al.

Trebuie subliniat faptul că datorită prezenţei substituentului C_2H_5-donor de electroni, densitatea de spin a Al creşte. Acest efect se explică prin „presiunea electronică" pe direcţia

$$Ti \leftarrow Cl \leftarrow Al \leftarrow C_2H_5 \leftarrow$$

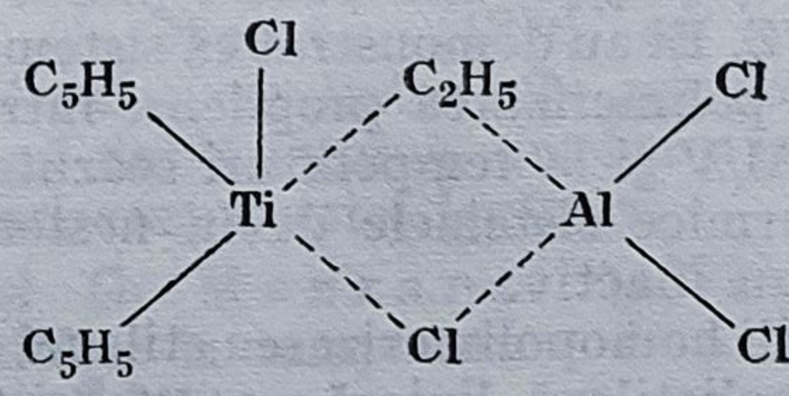
care se opune delocalizării electronului impar al Ti. Introducerea celei de a doua grupe C_2H_5 — micşorează lărgirea liniilor. În acest caz s-a constatat că spectrul RES oferă opt linii a căror lăţime reprezintă 1/2 din cea a spectrului complexului 1.

Variaţia intensităţii semnalului RES reflectă faptul că în timpul reducerii Ti(IV) scade concentraţia ambilor complecşi. Pe această bază se presupune că sistemul conţine doi complecşi cu Ti(IV) din a căror reducere se formează doi complecşi cu Ti(III) identificaţi prin RES.

Schema celor două direcţii paralele de formare a complecşilor constă în:

$(C_5H_5)_2TiCl_2$

$+ C_2H_5AlCl_2$ ⇄ $- C_2H_5AlCl_2$

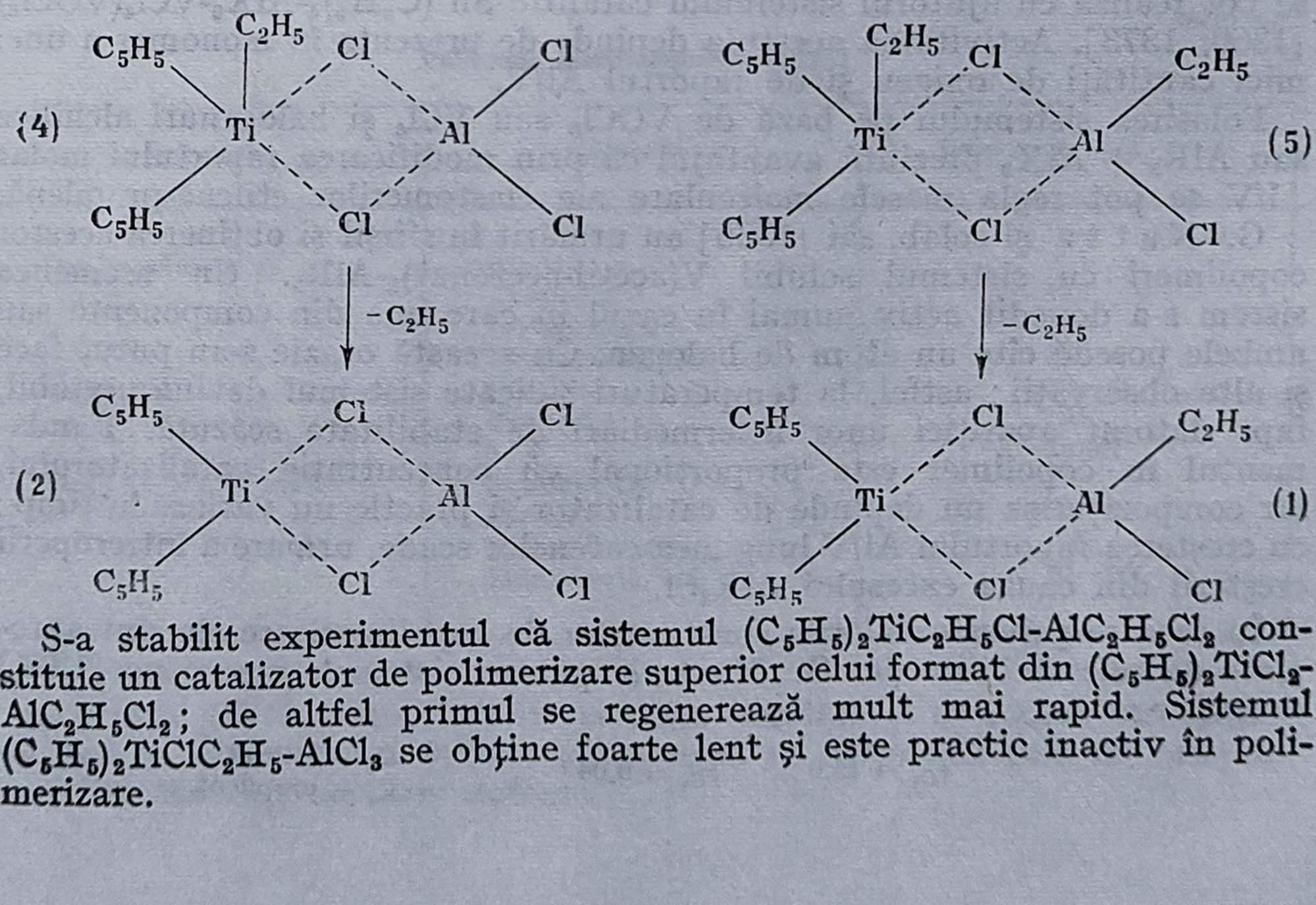


(3)

$-AlCl_3$ ⇄ $+AlCl_3$ [2-1084]

$(C_5H_5)_2TiC_2H_5Cl$·

$+AlCl_3$ ⇄ $-AlCl_3$ $\quad$ $- C_2H_5AlCl_2$ ⇄ $+ C_2H_5AlCl_2$



(4) (5)

$-C_2H_5$ $\quad$ $-C_2H_5$

(2) (1)

S-a stabilit experimentul că sistemul $(C_5H_5)_2TiC_2H_5Cl$-$AlC_2H_5Cl_2$ constituie un catalizator de polimerizare superior celui format din $(C_5H_5)_2TiCl_2$-$AlC_2H_5Cl_2$; de altfel primul se regenerează mult mai rapid. Sistemul $(C_5H_5)_2TiClC_2H_5$-$AlCl_3$ se obţine foarte lent şi este practic inactiv în polimerizare.

Recent s-a clarificat faptul că eterogeneitatea sistemelor catalitice, deşi constituie o condiţie necesară pentru sinteza polimerilor izotactici ai α-olefinelor, nu este obligatorie pentru polimerizarea altor tipuri de monomeri.

Astfel, în conformitate cu datele lui G. Natta şi colab. [1369, 1391] şi J. W. Bassi şi colab. [1371] în prezenţa sistemelor catalitice omogene se pot obţine polimeri stereoregulaţi, plecînd de la aldehide alifatice sau monomeri bifuncţionali ca diolefine conjugate, eteri vinilici, monomeri acrilici, etc.

G. Natta şi colab. [1372, 1391] au efectuat o serie de cercetări pentru polimerizarea α-olefinelor în special a propilenei, folosind sisteme complexe solubile ce conţin VCl_4-$Al(C_2H_5)_2Cl$-anisol sau V (acetil-acetonat)$_3$-$Al(C_2H_5)_2Cl$ la temperatura de —78°C. Ei au demonstrat că sistemele studiate sînt stereospecifice numai pentru polimerizarea propilenei într-un interval îngust de variaţii ale raportului Al/V şi la temperaturi scăzute. În caz contrar chiar în astfel de condiţii termice sistemele devin nestereospecifice, conducînd la un polimer amorf sau inactiv.

Cu catalizatorii solubili homopolimerizarea etilenei se desfăşoară cu viteze mari, conducînd la o polietilenă liniară; aceste sisteme catalitice permit şi obţinerea de copolimeri etilenă-propilenă ce constau în blocuri de polietilenă şi blocuri de polipropilenă sindiotactică.

Dispunînd de un mare volum de date experimentale G. Natta şi colab. [1372] şi-au reconfirmat punctul de vedere conform căruia, la obţinerea polipropilenei sindiotactice, polimerizarea decurge după un mecanism anionic-coordinativ. Se presupune că componenţii catalizatorului care condiţionează stereospecificitatea sînt $VRCl_2$ şi $AlRCl_2$; ei formează un complex cu o structură prin punţi. De altfel şi copolimerii etilenă-propilenă se pot realiza cu ajutorul sistemului catalitic Sn $(C_6H_5)_4$-AlX_3-$VCl_4(VOCl_3)$ [1360, 1373]. Activitatea acestuia depinde de prezenţa în monomer a unei mici cantităţi de oxigen şi de raportul Al/V.

Folosirea sistemului pe bază de $VOCl_3$ sau VCl_4 şi halogenuri alchilice sau $AlR_3 + AlX_3$ prezintă avantajul că prin modificarea raportului molar Al/V se pot regla masele moleculare ale elastomerilor etilenă-propilenă.

G. Natta şi colab. săi [1365] au urmărit în sfîrşit şi obţinerea acestor copolimeri cu sistemul solubil V(acetil-acetonat)$_3$-AlR_3. Un asemenea sistem s-a dovedit activ numai în cazul în care una din componente sau ambele posedă cîte un atom de halogen. Cu această ocazie s-au putut face şi alte observaţii; astfel, la temperaturi ridicate sistemul devine nestabil, fapt datorat apariţiei unor intermediari de stabilitate scăzută. Randamentul în copolimer este proporţional cu concentraţia catalizatorului, iar compoziţia sa nu depinde de catalizator şi practic nu variază în timp; cu creşterea raportului Al/V lungimea catenelor scade, urmare a întreruperii creşterii din cauza excesului AlR_2Cl.

În ceea ce priveşte valorile constantelor de copolimerizare ele sînt apropiate de cele stabilite de G. Natta pentru sistemele eterogene [1374] şi anume:

$r_{C_2} = 15{,}0$ $\quad$ $r_{C_3} = 0{,}04$ $\quad$ C_2 — etilenă, C_3 — propilenă

Studiul detaliat al copolimerizării etilenei cu propilena prin sistemul solubil

$Sn(C_6H_5)_4$-VCl_4-$AlBr_3$ [2—1085]

efectuat de G. W. Phillips şi colab. [1375] precizează că spre deosebire de copolimerii obţinuţi cu sisteme eterogene $TiCl_4$-AlR_3, se formează în acest caz copolimeri cu o microstructură determinată şi o polidispersie scăzută. S-a găsit astfel în cazul copolimerului cu 10% propilenă că raportul $M_g/M_n = 2{,}2$.

La copolimerizarea etilenei cu butenă-2, folosind sistemul V(acetil-acetonat)$_3$ + $Al(C_2H_5)_2Cl$, G. Natta [1376] nu a identificat nici măcar homopolimeri micromoleculari de butenă-2; aceasta se explică prin faptul că în olefinele cu legătură dublă internă, are loc o echilibrare a electronilor ceea ce îngreuiază polarizarea acestei legături.

G. Dall Asta şi G. Mazzanti [1377] au obţinut copolimeri ai etilenei cu olefine ciclice la temperatura de —30° atît cu catalizatori insolubili cît şi cu cei solubili.

2.9.4.5. Polimerizarea dienelor conjugate

G. Natta [1378] a arătat că polimerizarea dienelor cu catalizatori complecşi conduce la polimeri cu microstructură regulată (tabela 187).

Tabela 187

Polidiene stereoregulate [1378]

Polimerul	Microstructura	Tranziţia de ord. I, °C
Polibutadiena	*Cis*-1,4	1
	Trans-1,4	145
	Izotactic-1,2	126
	Sindiotactic-1,2	155
Poliizopren	*Cis*-1,4	20—40
	Trans-1,4	65
	3 : 4	amorf
Poli-(1,3-pentadienă)	Sindiotactic	
	Cis-1,4	52—53
	Izotactic *trans*-1,4	95
	Sindiotactic-1,2	10—20

În tabela 188 se reţin diferite sisteme studiate şi se indică structurile polimerilor. Examinarea tabelei permite să se desprindă cele mai importante trăsături ale acestor sisteme.

Tabela 188

Structura polidienelor obținute cu catalizatori de coordinație [1379]

Componentul catalitic	Cocatalizatorul	Raport Al/Ti	Structura polimerului %			
			Cis	*Trans*	1,2	3,4
	A. Catalizatori de Ti					
	(1). *Butadiena*					
$TiCl_4$	AlR_3	<1	6	91	3	
	AlR_3	>1	21—57	31—69	2—11	
	NaR		10	27	63	
	LiR		27	70	3	
	MgR_2		0	88	12	
	CdR_2		0	98	2	
	$AlEt_2I$	6	90	10		
	$AlEt_3/AlEt_2I$	8	93	7		
	$AlEt_2X/I_2/AlR_3$		80—94	15— 1	4— 5	
	$AlI_3/AlH_3—mXm$		95	—	—	
$TiBr_4$	$Al(i—C_4H_9)_3$		88	3	9	
$Ti(OR)_4$	AlR_3		0	0—10	90—100	
TiI_4	AlR_3		95	2	3	
$Ti(NEt_2)_4$	$AlEt_3$	8	12	2	85	
	$AlEt_2Cl$	8	37	63	0	
	$AlEtCl_2$	10	0	99	1	
	$AlHCl_2 \cdot OEt_2$		10—17	15—13	67—71	
	$AlHCl_2NMe_3$		16—19	0	81—84	
$TiCl_3—\alpha$	$AlEt_3$	1—2,5	3— 4	87—90	8— 6	
	$AlEt_2Cl$	5—20	5— 6	78—85	17— 9	
$TiCl_3—\beta$	$AlEt_3$	1	37	60	3	
	$AlEt_2X$	1,5	54—59	36—43	2— 6	
$TiCl_3—\gamma$	$AlEt_3$	2	8	92	—	
	(2) Izopren					
$TiCl_4$	$AlEt_3$	<1	0	95	—	5
	$AlEt_3$	>1	96	—	—	4
	$Al(R)_3$ R=propil, butil, octil	0,8—1,3	94—96	—	—	4
	$AlHX_2$	1,1	37	57	2	4
$Ti(OR)_4$	$AlEt_3$	—	—	—	95	—
$TiCl_3—(\alpha)$	$AlEt_3$	>1	0	91	0	9
$TiCl_3—(\beta)$	$AlEt_3$	>1	85	—	—	15
	B. Catalizatori de V					
	(1) *Butadiena*					
$VOCl_3$	$AlEt_3$ Al/V	0,5—8	1	95—96	1—5	
	$AlEt_2Cl$	1—10	urme	97—98	2—3	
VCl_4	$AlEt_3$	0,5—8	1	97—95	2— 5	
	$AlEt_2Cl$	1—8	urme	97—95	3—5	
	NaR		10	21	69	
	MgR_2		0	86	14	
	CdR_2		0	92	8	
	PbR_4		9	84	7	
VCl_3	$AlEt_3$		0	99	1	
V (acetilacetonat)$_3$	$AlEt_3$	4	97—99	3—7	75—80	
	(2) *Izopren*					
$VOCl_3$	$AlEt_3$	2—5	0	91—93	—	7—9
VO (acetilacetonat)$_3$	$AlEt_3$		—	—	—	90
VCl_3	$AlEt_3$	2—3,5	0	99	—	1

Structurile polimerilor obţinuţi avînd la bază catalizatori de Ti sînt dependente de:

— natura grupei ataşate la metal;
— raportul dintre componentele catalizatorului;
— natura componentei organo-metalice;
— prezenţa sau absenţa electronodonorilor.

Formele alotropice ale $TiCl_3$ conduc la poliizopreni cu o structură foarte variată; astfel α-$TiCl_3$ formează polimer aproape pur *trans*-1,4 în timp ce β-$TiCl_3$ favorizează o adiţie exclusiv *cis*-1,4; butadiena se comportă în mod asemănător.

În polibutadiene, conţinutul în structuri *cis* creşte în următoarea ordine $TiCl_4 < TiBr_4 < TiI_4$. În cazul folosirii $Ti(OR)_4$ rezultă aproape în exclusivitate structuri 1,2.

Se obţin polibutadiene cu un conţinut ridicat de unităţi *cis* numai atunci cînd catalizatorul conţine ioni de iod; este totuşi surprinzător faptul că la polimerizarea izoprenului catalizatorii cu iod sînt ineficienţi.

Spre deosebire de polimerizarea olefinelor în care cocatalizatorul organometalic nu are un efect deosebit asupra structurii polimerului, aici natura componentei organo-metalice are o deosebită importanţă atunci cînd catalizatorul este un compus de Ti. Cei mai activi cocatalizatori s-au dovedit compuşii organo-aluminici, în particular trialchilii.

Microstructurile polimerilor variază într-o măsură însemnată cu raportul Al/Ti cînd acesta este > 1; viteza de polimerizare tinde către un maxim la creşterea acestui raport.

P. H. Moyer şi M. H. Lehr [1380] au stabilit că activitatea catalizatorului creşte pe măsura scăderii electronegativităţii grupei legate la Ti, $Cl < Br < I < OR$. La rapoarte scăzute de Al/Ti (0,2—0,8), butadiena şi izoprenul formează polimeri cu un conţinut ridicat de structuri trans, cu o masă moleculară scăzută şi cu aspect de răşină; gradul de nesaturare este de asemenea redus într-o oarecare măsură datorită ciclizării. O astfel de comportare este în special caracteristică pentru polimerizările iniţiate cationic, posibil, determinate de halogenurile de Al [1381] sau de un exces de TiX_4 [1382].

În cantităţi reduse, eterii (Al/eter = 1 în catalizator $TiCl_4/AlH_3$) stabilizează şi dizolvă catalizatorul dar au o influenţă redusă asupra structurii. În cantităţi mai mari se produce o scădere a activităţii catalizatorului şi a conţinutului de unităţi 1,4 în polimer.

B. S. Turov şi colab. [1383] au observat că adăugarea în sistemul $TiCl_4$-$Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ a eterilor inferiori, reduce conţinutul de unităţi *cis* către o valoare limită ce depinde de structura eterului. Astfel cu $O(CH_3)_2$ s-au obţinut 30% unităţi *cis*, cu $CH_3OC_2H_5$ 50% şi cu $(C_2H_5)_2O$, 70%. Omologii superiori au o influenţă relativ scăzută asupra structurii polimerului.

O trăsătură a catalizatorilor halogenuri de vanadiu este formarea aproape exclusivă a polidienelor cu un conţinut ridicat de unităţi trans-1,4. Astfel de structuri realizează VCl_3, VCl_4 şi $VOCl_3$ cu cocatalizatori de Al; stereospecificitatea lor scade în această ordine. Singurii cocatalizatori eficienţi pentru VCl_3 sînt cei de tip AlR_3.

Structurile polimerilor sînt relativ insensibile faţă de compoziţia catalizatorului, faţă de prezenţa alchil-halogenurilor de Al sau a hidrurilor, la schimbările de temperatură sau la adăugarea eterilor sau a altor donori de electroni, cu condiţia ca aceştia din urmă să nu inhibe polimerizarea.

W. Cooper şi colab. [1384] au stabilit că viteza de polimerizare în prezenţa catalizatorilor eterogeni VCl_3-$AlEt_3$ creşte repede cu conversia spre un maxim în cazul cînd catalizatorul este într-o stare fin divizată.

G. Natta şi colab. [1385] constată pe de altă parte că spre deosebire de catalizatorii halogenuri, acetilacetonatul de vanadiu formează polimeri cu un conţinut ridicat de structuri 1,2 sau 3,4.

Iniţiatorii pe bază de săruri de crom şi compuşi organo-metalici, determină în special la polimerizarea butadienei apariţia structurii 1,2; o trăsătură interesantă a acestora este şi schimbarea stereospecificităţii pe măsura îmbătrînirii catalizatorului din sindiotactică în izotatică [1386].

E. N. Tinyakova şi colab. [1387] au demonstrat că complecşii alilici ai cromului favorizează de asemenea formarea de structuri 1,2, reacţia fiind însă influenţată de adiţia unor săruri metalice. Într-o altă lucrare E. N. Tinyakova şi colab. [1388] au arătat că oxidul de crom depus pe silice-alumină furnizează atît în cazul butadienei cît şi în cel al izoprenului polimeri *trans*-1,4.

Catalizatorii obţinuţi din elementele grupei a VIII a sistemului periodic prezintă un interes deosebit datorită specificităţii lor pentru polimerizarea dienelor. O mare importanţă se dă celor ce sînt constituiţi din săruri de cobalt şi halogenuri alchilice ce permit obţinerea polibutadienei cu un conţinut ridicat de structuri *cis*. Prezenţa unui cocatalizator ca H_2O, $AlCl_3$, HCl este esenţială pentru activitatea catalitică a unora dintre aceşti compuşi. S-a evidenţiat faptul că structura polimerului este independentă de natura anionului fixat la Co şi de asemenea de raportul Al/Co.

H. Scott şi colab. [1389] ca şi J. G. Balas şi colab. [1390] demonstrează că sărurile de Co şi $AlCl_3$ conduc de asemenea la formarea polibutadienelor cu un conţinut ridicat de unităţi *cis* şi sînt unice în ceea ce priveşte lipsa componentei organo-metalice din complexul catalitic. Sărurile de Co cu $AlEt_3$ sau $Al(alchil)_3$ ce nu conţin halogen dau un polimer 1,2-sindiotactic cu o scădere a vitezei de reacţie şi a masei moleculare comparabilă cu cea a halogenurilor de alchil-aluminiu.

Catalizatorii de forma CoX_2-$AlEt_2Cl$ sînt mai puţin stereospecifici pentru izopren, însă furnizează în special, un polimer 1,4-*cis*.

Plecînd de la *trans*-1,3-pentadienă în solvenţi aromatici sau în donori ca tiofenul se formează poli-(cis-1,3-pentadienă-1,4-sindiotactică). Pînă în prezent nu s-a reuşit să se polimerizeze cis-1,3-pentadiena în prezenţa catalizatorilor de Co. Adaosul în cantităţi mici de eteri sau amine la catalizatorii pe bază de săruri de Co + $Al(alchil)_2Cl$ nu are un efect accentuat asupra reacţiilor. Aceste substanţe solubilizează catalizatorul şi de aici are loc o reducere progresivă a masei moleculare a polimerului; la concentraţii mai mari, aminele reduc stereoregularitatea polibutadienei formate.

W. Cooper şi colab. [1391] au arătat că la concentraţii relativ ridicate, două amine $N(CH_3)_3$ şi $N(C_2H_5)_3$ determină o schimbare accentuată

în structura polimerului, conducînd la forma cu un conţinut ridicat de structuri *trans*-1,4. Pe de altă parte E. N. T i n y a k o v a şi colab. [1388] subliniază că oxizii de Co + $Al(C_2H_5)_2Cl$ sînt eficienţi în formarea poli-(*cis*-1,4-butadienei).

C. L o n g i a v e şi colab. [1392] constată că sărurile de Ni şi Fe sau complecşii cu Al(alchil)$_2$X furnizează de asemenea polimeri *cis*, cu precizarea că catalizatorii cu sărurile de Fe sînt mai puţin activi şi conduc la polimeri cu un conţinut mai redus de unităţi *cis*.

Mai multe tipuri de complecşi π-nichel-alilici furnizează polibutadiene stereoregulate. S-a demonstrat [1387] că în absenţa unor grupe nucleofile, complecşii de Ni dau numai oligomeri de butadienă, însă halogenurile π nichel-alilice conduc la polimeri *cis* sau *trans* funcţie de natura halogenului. Aceiaşi cercetători au arătat că în complexul catalitic pot participa şi alte halogenuri metalice ca cele de Al, Sn şi Ti, ele avînd o acţiune catalitică foarte asemănătoare ; structura polimerului este în aceste cazuri influenţată mai mult de natura halogenului decît de cea a ionului metalic.

Alte elemente ale grupei a VIII-a dau catalizatori activi în prezenţa unor solvenţi polari ca apa sau alcoolii. Astfel A. J. C a n a l e şi colab. [1393] şi R. E. R i n e h a r t şi colab. [1394] au stabilit că sărurile rodiu sînt eficiente şi formează în apă, alcool şi DMF polimeri cu conţinut ridicat de structuri trans; cele de ruteniu dau prin cataliză polimeri cu un conţinut ridicat de unităţi *cis*. Activitatea acestora este mai degrabă dependentă de natura liganzilor şi este de reţinut că nu toate sărurile sînt active. În soluţii apoase se pot folosi şi emulgatori, care măresc viteza de polimerizare. Studiile efectuate [1395—1396] în acest sens au arătat că efectul emulgatorilor este specific şi există dovezi că ei participă în procesul de polimerizare.

P h. T e y s s i e şi R. D a u d y [1398] constată că monomeri ca: 1,3-ciclohexadiena, izoprenul, 2,3-dimetilbutadiena, 1,3-ciclooctadiena, şi stirenul influenţează polimerizarea fără însă a forma copolimeri.

Utilizîndu-se halogenuri de paladiu s-au putut obţine polibutadiene cu un conţinut ridicat de unităţi 1,2. Şi în acest caz există dovezi că emulgatorul ia parte la polimerizare [1396, 1397, 1399].

A. J. C a n a l e şi colab. [1393] folosind $CoSiF_6$ în soluţie apoasă au obţinut o poli-(1,4-butadienă) cu un conţinut ridicat de unităţi *cis* ; aceste date sînt considerate de U. G i a n n i n i şi colab. [1400] ca fiind discutabile.

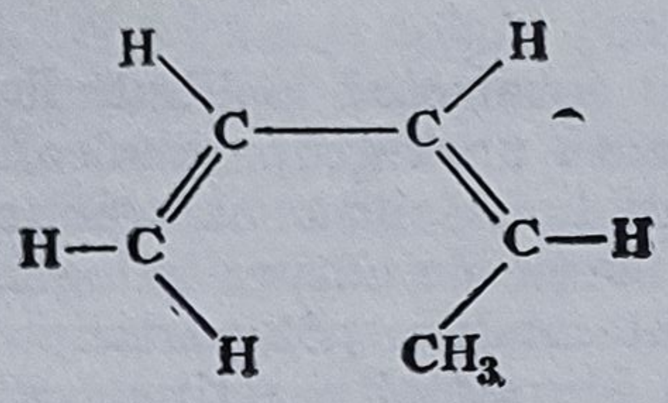
Ca şi în cazul olefinelor este unanim acceptat că monomerul dienic este coordinat într-un complex cu o structură bine definită, după care urmează înserarea moleculei coordinate, în lanţul crescător.

Este de aşteptat ca, deoarece majoritatea monomerilor există într-o conformaţie transoidă, polimerul *cis*-1,4 să fie rezultatul coordinării în două puncte a formei *cis*-oide în timp ce în adiţia 1,2 este implicată numai coordinarea unei duble legături.

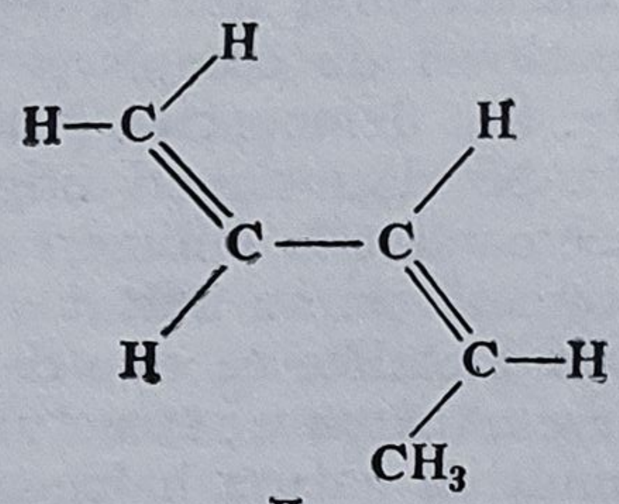
Majoritatea catalizatorilor ce conţin metalul legat la O sau N formează sisteme omogene care conduc la adiţie predominantă 1,2 sau 3,4 în cazul butadienei şi respectiv izoprenului.

Catalizatorii $Ti(OR)_4 + AlEt_3$ se comportă într-un astfel de mod cu butadiena sau izoprenul, însă 1,3-pentadiena produce un polimer *cis*-1,4-izotactic indiferent dacă monomerul este izomer *cis* sau *trans*.

Coordinarea ambelor legături duble ale izomerului *cis* în conformaţia cisoidă *I* este puţin probabilă din cauza interacţiunilor dintre grupele metil şi vinil ce determină conformaţia transoidă *II* (forma mai stabilă a monomerului) :



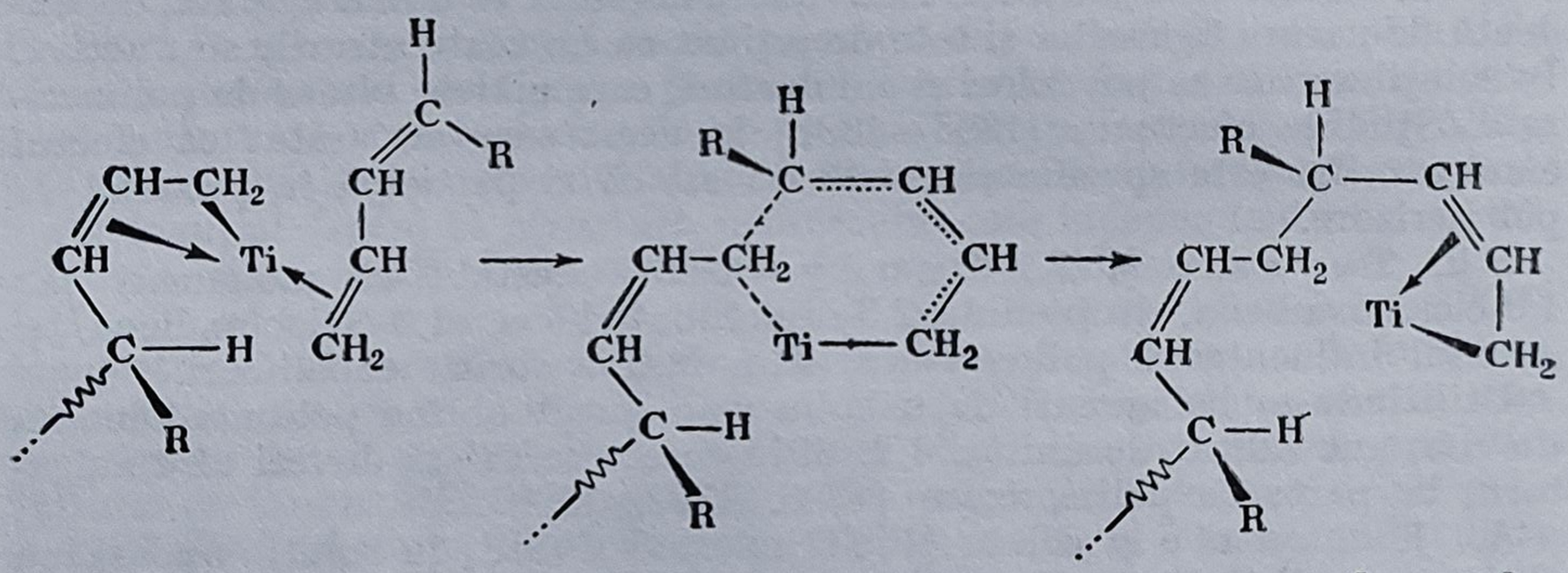
I



[2–1086]

II

Prin analogie cu comportarea izoprenului şi butadienei G. Natta [1382] a sugerat că, numai o singură dublă legătură coordinează cu Ti. Complexul iniţial suferă o schimbare în conformaţie, constituind în starea de tranziţie un ciclu din 6 termeni (III).



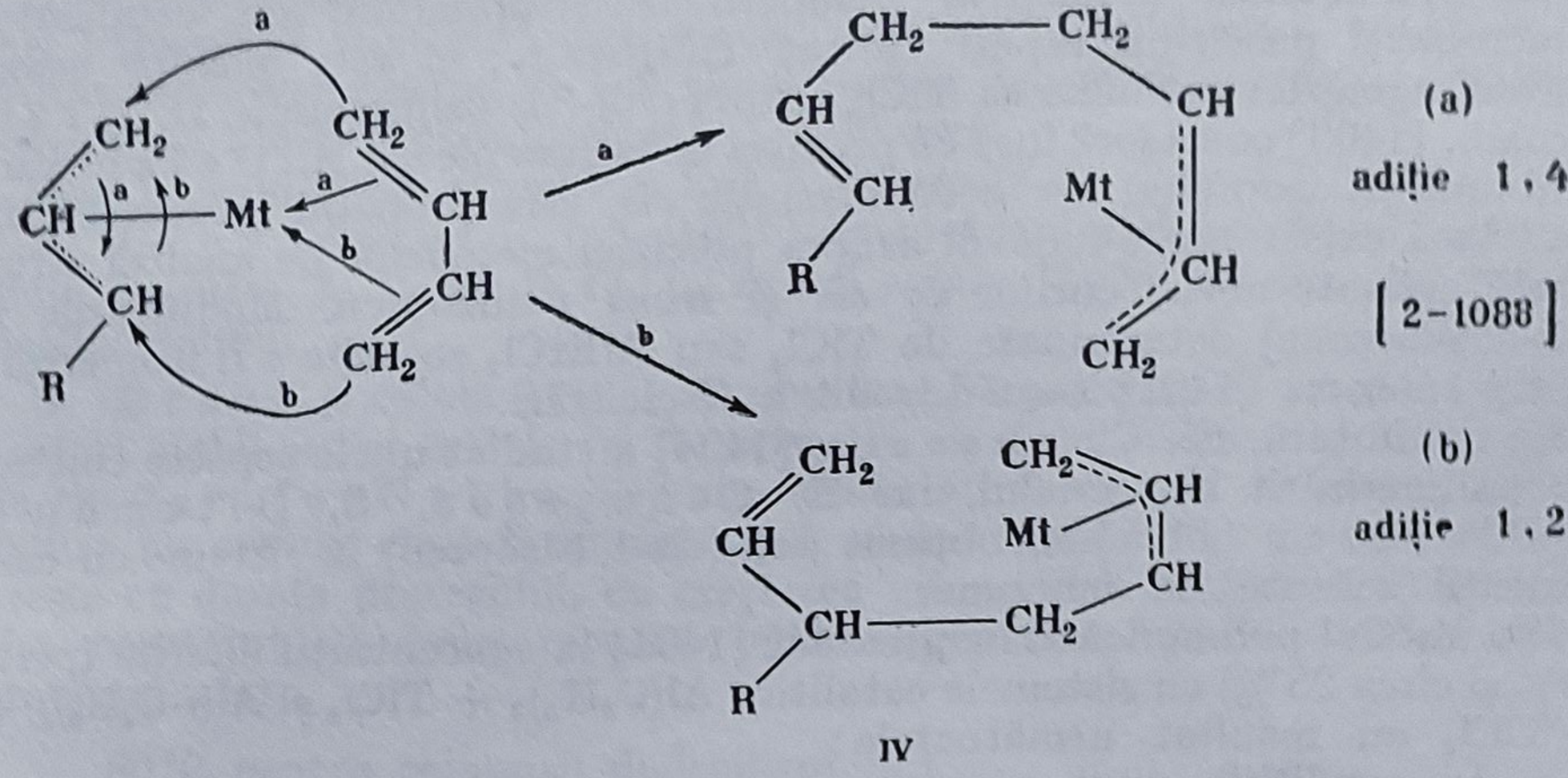
III

[2–1087]

Cu catalizatorii de tipul $CoCl_2 + AlEt_2Cl$, sînt necesari — pentru realizarea polimerizării — două puncte de coordinare în cazul dienelor, deoarece cu astfel de complecşi *cis*-1,3-pentadiena nu polimerizează, iar *trans* 1,3-pentadiena care poate adopta conformaţia *cis*-oidă, polimerizează, conducînd la un polimer cu o structură cis-1,4-sindiotactică. Rezultă implicit faptul că spre deosebire de mecanismul indicat prin schema *III*, în mod succesiv unităţi de monomer adiţionează la metal formînd complecşi de tranziţie enantiomorfi şi mai departe polimer sindiotactic.

Catalizatorii solubili de Co, ce furnizează polimeri 1,2, pot de asemenea coordina dienele în două poziţii, deoarece izomerul *cis* al 1,3-pentadienei este aşa cum s-a arătat practic nepolimerizabil.

B. G. Dolgoplosk şi colab. [1401] au demonstrat că este posibilă coordinarea monomerului printr-un atac fie la carbonul 1, fie la carbonul 4, după schema IV.



IV

În unele cazuri speciile active din catalizator pot coordina dublele legături din polidiene determinînd izomerizarea acestora ; astfel R. E. Rinehart şi colab. [1395] au relatat că structura polibutadienei este simţitor afectată de prezenţa $RhCl_3$ (tabela 189).

Tabela 189

Izomerizarea polibutadienei de către $RhCl_3$ la 80° [1395]

Polibutadiena	Structura polimerului					
	Iniţială			După tratare		
	% *Cis*-1,4	% *Trans*-1,4	1,2 %	% *Cis*-1,4 ;	% *Trans*-1,4	1,2 %
Conţinut ridicat de *trans*-1,4	15	68	17	15	74	11
Conţinut ridicat de 1,2	34	3	63	13	20	67
Conţinut ridicat de *cis*-1,4	96	2,3	1,6	29	69	7

Modificarea principală constă în trecerea formei *cis* în *trans*. Diferenţele privind conţinutul de unităţi 1,2, provin probabil din erori analitice, deoarece este dificil să se explice în ce mod o astfel de structură poate fi afectată de catalizator.

Cu catalizatori omogeni sau singulari (fără cocatalizator) izomerizarea în procesul de polimerizare nu este însemnată ; dar, în cazul celor eterogeni multicomponenţi este posibil ca unii complecşi să fie activi în ce priveşte izomerizarea la dubla legătură, iar alţii nu. Acest fapt a fost sugerat de către H. Uelzmann [1402] la polimerizarea izoprenului cu catalizatori caracterizaţi printr-un raport ridicat $TiCl_4/AlCl_3$; el este pus pe seama acţiunii agenţilor cationici ca $TiCl_4$ asupra poli-(cis-izoprenului). D. Graig şi colab. [1403] consideră însă că premisa de la care pleacă H. Uelzmann şi anume că izoprenul are o conformaţie *cis*, este probabil incorectă. Mai mult încă există unele îndoieli asupra preciziei metodelor de analiză structurală aplicate amestecurilor de *cis* şi *trans* poliizopren. Modificările în poli-(cis-izopren) determinate de $TiCl_4$ sau $AlEtCl_2$ socotite a fi izomerizări de tip *cis-trans* [1401] s-au dovedit a fi ciclizări.

La noi în ţară, E. Ceauşescu [1404] a studiat unele aspecte cinetice ale polimerizării izoprenului, iar E. Ceauşescu, S. Bittman şi I. Florescu [1405] au obţinut poli-(cis-1,4-izopren) în sisteme cu concentraţii scăzute de monomer.

Din studiul polimerizării izoprenului [1404] la concentraţii diferite (peste 99 % şi circa 25 %) cu sistemele catalitice $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$ şi $Al(i\text{-}C_4H_9)_3 + TiCl_4$ au rezultat următoarele :

— În condiţiile unui raport monomer : solvent 1 :4, raport molar $AlR_3/TiCl_4$ egal cu 1, concentraţie AlR_3 1g/100 g izopren, temperatura 10—35 °C, durata de polimerizare 120 minute, s-a obţinut un poliizopren cu proprietăţi fizico-chimice şi mecanice bune, similare cu cele ale cauciucului natural ; nu s-au constatat diferenţe datorită concentraţiilor diferite ale monomerului în sistem.

— Activitatea şi stereospecificitatea maximă a celor două sisteme catalitice este determinată de concentraţie, raport molar Al/Ti şi temperatură.

Stereospecificitatea este maximă la un raport molar $AlR_3/TiCl_4$ egal sau mai mare ca 1 ; în această situaţie poliizoprenul conţine 94 % unităţi 1,4-*cis*. La un raport $AlR_3/TiCl_4 = 1$ se realizează şi o viteză maximă a polimerizării. În astfel de condiţii are loc reducerea completă a metalului tranziţional.

La un raport Al/Ti egal cu 0,5, titanul este redus numai parţial din cauza cantităţii insuficiente de compus organo-metalic ; aceasta determină formarea unor polimeri reticulaţi cu stereoregularitate şi masă moleculară scăzută. La rapoarte Al/Ti mai mari decît 1, activitatea complexului catalitic descreşte din nou datorită excesului derivatului de aluminiu ce reduce titanul la bivalent, stare în care nu prezintă activitate la polimerizarea izoprenului.

— Masa moleculară maximă s-a obţinut la o concentraţie de 1 % a catalizatorilor.

— Sistemul catalitic pe bază de $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ determină o viteză de reacţie mai mare ca cel cu $Al(C_2H_5)_3$.

— Polimerizarea decurge în condiţii optime la temperaturi cuprinse între 30—35 °C.

2.9.4.6. Catalizatori alfini

Complecşii formaţi dintr-un alcoolat şi o olefină sînt capabili în prezenţa unei halogenuri (NaCl) să dirijeze polimerizarea izoprenului, butadienei şi a altor monomeri; astfel de complecşi au fost denumiţi „catalizatori alfini" întrucît se obţin dintr-un alcool şi o olefină.

Încă în anul 1952, stirenul a fost polimerizat de către A. A. Morton şi E. Grovenstein Jr. [1021] cu ajutorul alchil-sodiului, iar mai tîrziu de către J. L. R. Williams şi colab. [1406] cu ajutorul trifenil-metilpotasiului.

D. Braun şi colab. [1407] au observat că polistirenul format cu catalizatori alchil-sodici este la fel de cristalin ca şi cel obţinut cu catalizatori de tip Ziegler-Natta. Studiile citate au arătat că natura grupei alchilice nu are un efect însemnat şi că stereoregularitatea polimerului descreşte cu durata procesului, cu creşterea vitezei şi a temperaturii acestuia. S-a constatat că temperaturile optime pentru obţinerea polistirenului izotactic sînt:

— 80 °C pentru compuşii dodecil-rubidiu
— 60 °C pentru compuşii alchil-potasiu şi
— 20 °C pentru compuşii alchil-sodiu

Mecanismul unanim acceptat pentru aceste reacţii de polimerizare este anionic, cu reglarea sterică controlată prin orientarea monomerului pe suprafaţa solidă. Spre deosebire de reacţiile de polimerizare anionice omogene, în aceste cazuri — ale catalizatorilor pe bază de metale alcaline — se pare că natura cationului şi prezenţa sărurilor anorganice nu au o influenţă marcantă.

După cum au arătat A. A. Morton şi colab. [1408] catalizatorul alfin se poate obţine dintr-o combinaţie de alil-sodiu şi izopropoxid de Na, depusă pe NaCl. Un astfel de sistem ternar polimerizează foarte repede butadiena sau izoprenul, formînd polidiene cu masă moleculară ridicată şi cu un conţinut de 60—70 % polimer *trans*-1,4. Catalizatorii alfini pot copolimeriza aceste două diene cu butenă-2, butenă-1 sau izobutilenă.

Catalizatorul s-a preparat iniţial printr-o serie de reacţii, plecînd de la obţinerea amil-sodiului din sodiu şi clorura de amil:

$$C_5H_{11}Cl + 2Na \longrightarrow C_5H_{11}Na + NaCl$$

Amil-sodiu reacţionează cu eterul izopropilic formînd izopropoxidul şi propilena:

$$C_5H_{11}Na + [(CH_3)_2CH]_2O \longrightarrow NaOCH(CH_3)_2 + CH_3-CH=CH_2 + C_5H_{12} \qquad [2-1089]$$

propilena formează cu excesul de amil-sodiu, alil-sodiu.

$$C_5H_{11}Na + CH_3-CH=CH_2 \longrightarrow NaCH_2-CH=CH_2 + C_5H_{12} \qquad [2-1090]$$

Catalizatorul poate fi de asemenea realizat plecînd de la un exces de amestec de amil-sodiu şi NaCl, propilenă şi izopropanol;

$$1{,}5\ NaCl + 1{,}5\ NaC_5H_{11} + (CH_3)_2CHOH \longrightarrow$$

$$(NaCl)_{1,5}[(CH_3)_2CHONa]_1(C_5H_{11}Na)_{0,5} + C_5H_{12} \xrightarrow{0{,}5\ CH_3CH=CH_2}$$

$$(NaCl)_{1,5}[(CH_3)_2CHONa](CH_2=CHCH_2Na)_{0,5} + 0{,}5C_5H_{12} \qquad [2-1091]$$

Alil-sodiu lipsit de halogenură s-a preparat de asemenea prin descompunerea cu sodiu a eterului dialilic, urmată de amestecarea produselor cu izopropoxid de sodiu şi separarea finală a clorurii de sodiu.

După cum au dovedit A. A. Morton şi colab. [1021, 1409], pentru activitatea catalizatorului sînt necesari toţi componenţii menţionaţi (tabela 190); fiecare dintre aceştia putînd fi înlocuit prin produse similare.

Tabela 190

Polimerizarea butadienei cu componenţii catalizatorilor alfini

Alil-sodiu şi	Randament, g	Vîscozitatea polimerului, dl/g	Structuri 1,2, %	Bibliografia
NaCl	4	0,5	53	1409
$NaOCH(CH_3)_2$	4	0,5	47	1409
NaCl şi $NaOCH(CH_3)_2$	65	13,0	28	1409

Tabela 191

Efectul înlocuirii NaCl în catalizatorii alfini în cazul polimerizării butadienei [1411]

Halogenura	Lungimea legăturii, Å	Viteza de polimerizare	*a)* Raportul *trans*/vinil
NaF	2,31	Nu polimerizează	—
KF	2,67	Nu polimerizează	—
LiBr	2,75	Nu polimerizează	—
NaCl	2,81	Mediocră pînă la bună	3,2
NaBr	2,98	Bună pînă la f. bună	—
KCl	3,14	Foarte bună	3,17
NaI	3,23	Bună	3,71
KI	3,53	F. mică	—

a) Raportul unităţilor *trans*-1,4 faţă de cele vinilice [1411]

NaCl poate fi înlocuită cu alte halogenuri alcaline sau prin pseudohalogenuri, dar — aşa cum rezultă din tabela 191 pentru formarea unui catalizator activ este necesară în componentul înlocuitor o legătură cu lungimi cuprinse între 2,98 şi 3,29 Å. Echivalente sau chiar mai bune decît halogenurile se dovedesc sulfocianura şi cianura de sodiu sau potasiu şi carbonatul de potasiu. S-a arătat pe de altă parte [1410] că sulfaţii de sodiu şi pota-

siu, $CaCl_2$, NaH, alumina, cărbunele, gelul de silice, sau sticla, nu formează catalizatori activi.

Nu se dovedeşte necesar ca substratele active să aibe aceeaşi structură cristalină ca NaCl; ceea ce probează faptul că cerinţele geometrice ale acestui component se întîlnesc numai la suprafaţa şi nu în interiorul său.

În cazul izopropoxidului de sodiu variaţia naturii halogenurii are efect redus asupra structurii polimerului; el este mai însemnat pentru catalizatorii cu izopropoxid de potasiu. De exemplu, cu acesta LiI formează cu randament ridicat un polimer caracterizat printr-un raport *trans*/vinil de 3,27 în timp ce KF conduce numai la urme de polimer în care acest raport are valoarea 0,66.

Dacă în cazul alil-sodiu înlocuirea metalului cu potasiu nu este convenabilă, substituirea grupării alilice cu orice altă grupă organică nesaturată se dovedeşte utilă. Acest component poate fi înlocuit cu derivaţii sodaţi ai butenei-1, hexenei-1, izobutenei-1 şi toluenului, care furnizează numai 25% din cantitatea de polimer realizată cu catalizatorii ce conţin alil-sodiu.

Alcoxizii alcoolilor secundari sînt componenţii cei mai convenabili ai catalizatorilor alfini; în special alcoxizii izopropanolului, butanolului-2, pentanolului-2, hexanolului-2 şi octanolului-2 [1408].

Cu alcoxizii propanolului, *t*-pentanolului, alcoolului alilic şi a altor alcooli nesecundari (chiar atunci cînd izopropoxidul de sodiu este înlocuit parţial cu *n*-propoxid de sodiu) structura polimerului nu se modifică decît cînd peste 80% din componenta izopropoxidică a fost înlocuită.

A. A. Morton şi colab. [1409] au arătat că această comportare demonstrează că înlocuirea micşorează suprafaţa activă a catalizatorului fără a modifica activitatea sa. S-a constatat un efect asemănător la substituirea NaCl cu LiF care este un substrat inactiv [1410].

J. L. R. Williams şi colab. [1412—1414] folosind catalizatori alfini în cazul polimerizării stirenului, au obţinut un polimer parţial stereoregulat; ei au arătat că prin călirea unui astfel de polimer se obţine un polistiren cristalin, considerat a fi un copolimer stereobloc constituit din polistiren izo- şi atactic.

Unele fapte ar sugera că polimerizarea butadienei decurge printr-un mecanism radicalic; printre acestea menţionăm absenţa polimerilor cu masă moleculară scăzută, asemănarea structurală între polimerii obţinuţi în emulsie şi cei în prezenţa catalizatorilor alfini, dezactivarea centrilor prin reacţia de întrerupere a creşterii [1410].

Mecanismul radicalic propus pentru cazul polimerizării butadienei cu catalizatori alil-sodici s-ar rezuma astfel: formarea radicalilor liberi din alil-sodiu este o reacţie de echilibru, în care atomii metalului transferă electroni butadienei ceea ce determină iniţierea polimerizării:

$$NaCH_2CH = CH_2 \rightleftarrows \dot{N}a + \dot{C}H_2 - CH = CH_2$$

$$\dot{N}a + CH_2 = CH - CH = CH_2 \rightarrow [CH_2 \cdots CH \cdots CH \cdots CH_2]^- \overset{+}{N}a \xrightarrow{(n+1)CH_2=CH-CH=CH_2}$$

$$Na[CH_2CH = CH - CH_2]_{(n+1)} - CH_2 - CH = CH - \dot{C}H_2 \xrightarrow{\dot{C}H_2-CH=CH_2} \qquad [2-1092]$$

$$Na[CH_2 - CH = CH - CH_2]_{n+1} - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_2 - CH = CH_2$$

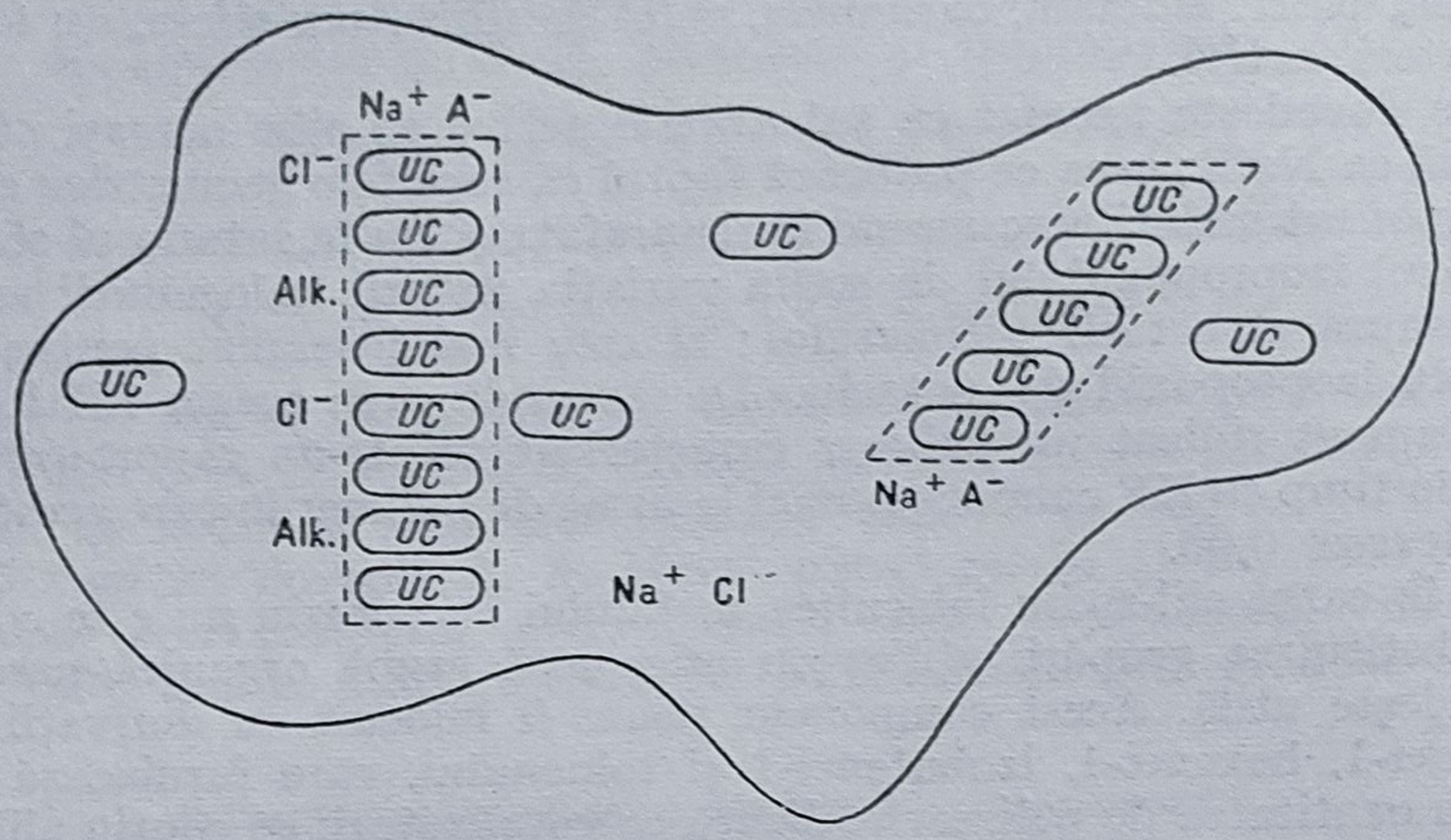
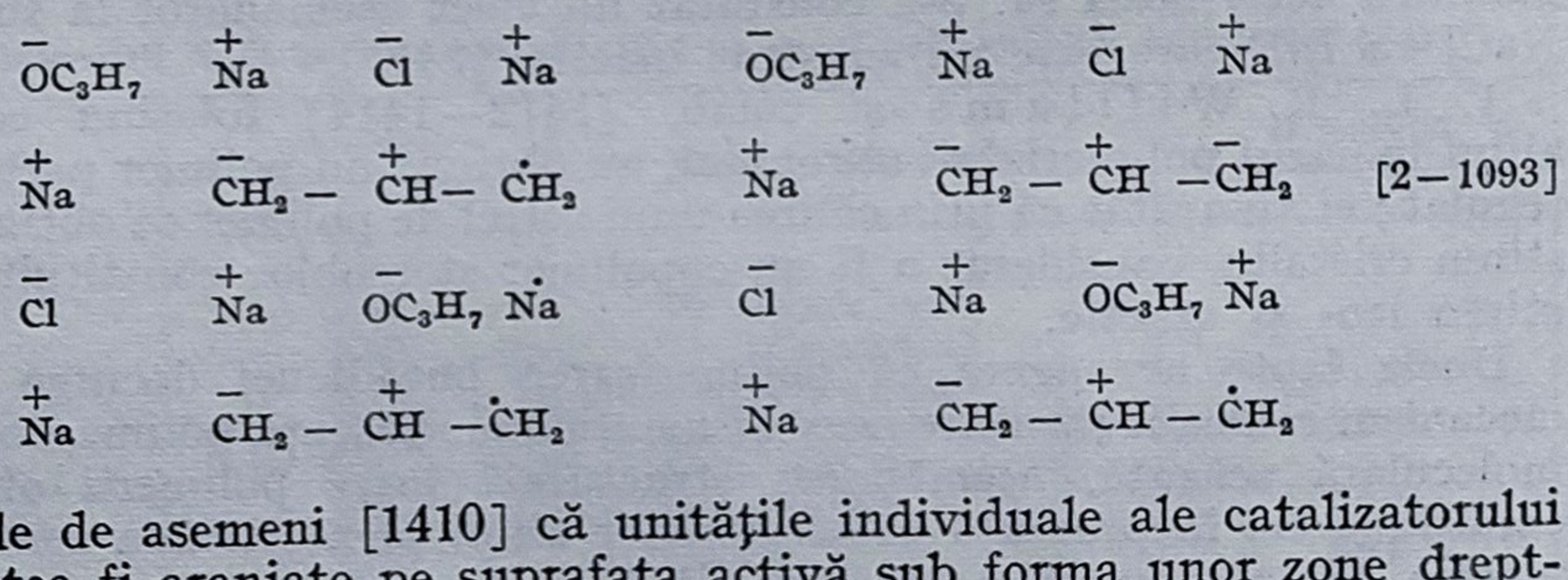


Fig. 171. Reprezentarea schematică a unităţilor de catalizator (*UC*) pe suprafaţa sistemelor alfine [1410]. Alk = metal alcalin

Reacţia decurge apoi pe seama stratului de butadienă adsorbită pînă ce se produce întreruperea creşterii prin reacţia cu radicalul liber alilic; întreruperea este destul de rară, dat fiind faptul că radicalul alilic este reţinut pe suprafaţa catalizatorului şi nu-şi poate schimba poziţia precum rezultă schematic pentru o suprafaţă ideală a catalizatorului alfin:



[2—1093]

Se crede de asemeni [1410] că unităţile individuale ale catalizatorului UC ar putea fi aranjate pe suprafaţa activă sub forma unor zone dreptunghiulare (fig. 171).

Această aranjare liniară a unităţilor de catalizator permite ulterior o adsorbţie ordonată a moleculelor de monomer.

H. Uelzmann [1402] pe de o parte şi W. Cooper [1382] pe de altă parte, au propus un mecanism anionic de acţiune a catalizatorilor alfini. Conform acestuia, monomerul e adsorbit şi activat prin complexare la un centru activ, iar iniţierea este înfăptuită de un ion care nu trebuie să facă parte din complex. Propagarea se produce prin înserarea monomerilor complexaţi în lanţul crescător, iar întreruperea fie printr-un transfer cu formarea unei legături duble terminale, fie printr-o reacţie cu substanţe străine.

J. L. R. Williams și colab. [1413] atestă că acest mecanism obține din ce în ce mai mulți adepți datorită observației că unele amine împiedică polimerizarea stereospecifică a stirenului, datorită adsorbției preferențiale pe suprafața catalizatorului.

2.9.4.7. Polimeri stereoregulați

Cuceririle din ultimul deceniu care privesc legitățile generale ale proceselor de polimerizare în prezența catalizatorilor stereospecifici se reflectă și în găsirea unor metode noi de sinteză pentru o serie de polimeri cu microstructură stereoregulată.

Ne vom referi doar la polipropilenă, alte poliolefine, polivinilenele, polialomerii, polialdehidele și poli-(olefinoxizii).

2.9.4.7.1 Polipropilena și alte poliolefine

Primul polimer stereoregulat realizat pe scară industrială a fost polipropilena izotactică, polimer ce a obținut o largă aplicare în fabricarea fibrelor, a unor pelicule rezistente, a unor obiecte injectate, etc. Este deplin justificată atenția acordată studierii sintezei și modificării proprietăților acestui polimer.

Deși s-au propus numeroase sisteme catalitice pentru polimerizarea stereospecifică a propilenei, totuși în practica industrială, se utilizează pînă în prezent numai doi complecși și anume cei pe bază de $AlR_2Cl + TiCl_3$ sau $AlR_3 + TiCl_3$.

Aceasta demonstrează pe de o parte accesibilitatea relativă a acestor complecși, eficacitatea lor statisfăcătoare și pe de altă parte că noii catalizatori propuși nu prezintă avantaje față de primii. Cu toate acestea, în laboratoarele din multe țări se studiază intens sinteze ale polipropilenei cu diferite sisteme catalitice. Atrag în special atenția tentativele de obținere a polipropilenei cu structură sindiotactică care după proprietățile mecanice și termostabilitate este de așteptat să fie superioară polipropilenei izotactice. Date experimentale recente confirmă această presupunere.

Prima polipropilenă sindiotactică a fost remarcată de G. Natta [1376] în polimerul sintetizat cu $Al(C_2H_5)_2F$, LiC_4H_9 și $LiC_4H_9 + TiCl_4$. Conținutul de structuri sindiotactice într-un astfel de polimer crește cu scăderea temperaturii de polimerizare. Acest fapt a fost confirmat de cercetările ulterioare ale lui G. Natta și colab. [1281, 1282] efectuate cu ajutorul unor catalizatori, organo-metalici solubili. Dintre aceștia sub prizma randamentului în polimer sindiotactic, s-au dovedit eficienți compușii de vanadiu în special sistemul (acetilacetonat)$_3V + Al(C_2H_5)_2Cl$.

În tabela 192 se prezintă o serie de rezultate obținute în urma polimerizării propilenei la —78°C cu diferite sisteme catalitice.

Tabela 192

Rezultate obținute la polimerizarea propilenei în toluen la −78° C (catalizator $AlR_2X + VXn$) [1281−1282]

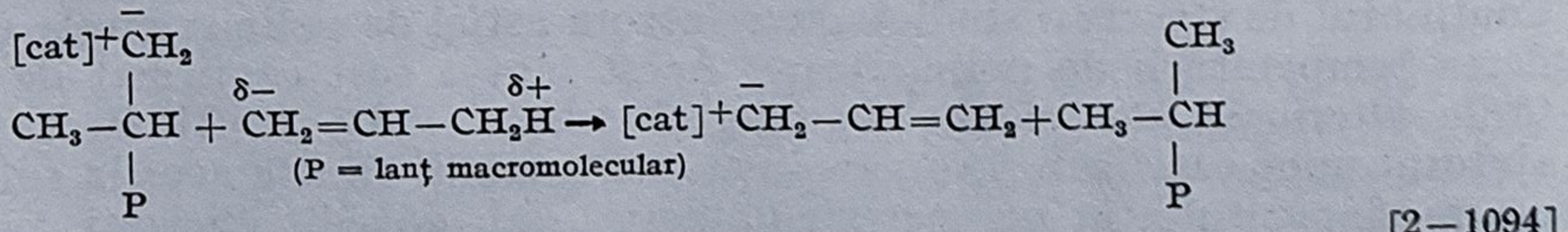
Sarea de V	Sistemul catalitic AlR_2X	Al/V	Conc. catalizator, $\times 10^3$ moli/l	Randament în polimer, g	Indice la sindiotacticitate*	$[\eta]$ în tetralină (135°C)
V(acetilacetonat)$_3$	$Al(C_2H_5)_2F$	5	7	3	0,80	—
	$Al(C_2H_5)_2Cl$	2	2,8	0	—	—
	$Al(C_2H_5)_2Cl$	5	7	1,2	0,65	0,39
	$Al(C_2H_5)_2Cl$	10	14	10,0	0	—
VCl_4 + anisol	$Al(C_2H_5)_2Cl$	2	2	0,1	0	—
	$Al(C_2H_5)_2Cl$	10	10	10,0	0,9	1,04
	$Al(izo\text{-}C_4H_9)_2Cl$	5	5	10,0	1,3	0,99
	$Al(neo\text{-}C_5H_{11})_2Cl$	5	5	2,3	1,85	0,78
	$Al(izo\text{-}C_4H_9)_2Cl$	5**	5	2,5	2,05	0,606
	$Al(neo\text{-}OC_5H_{11})_2Cl$	5**	5	2,4	2,05	0,70

* Drept unitate s-a luat indicile de sindiotacticitate a polimerului sintetizat cu sistemul $Al(C_2H_5)_2Cl + VCl_4$ anisol (Al/V = 5)

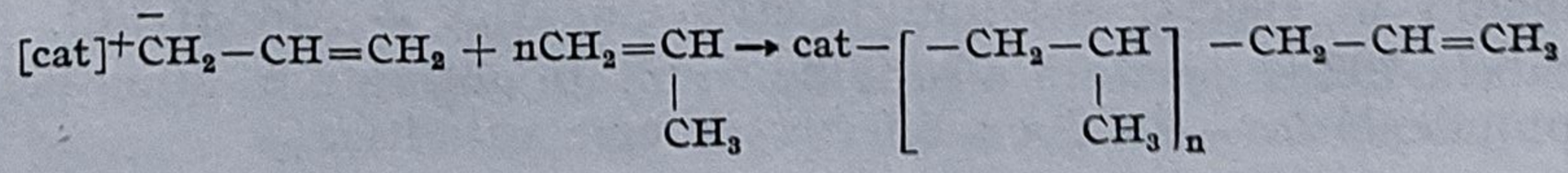
** Solvent *n*-heptan

Din datele prezentate se remarcă că sistemele catalitice se vădesc stereospecifice în formarea polipropilenei sindiotactice numai în limitele unui raport determinat Al/V. În caz contrar chiar la temperaturi scăzute, catalizatorul devine inactiv și conduce la polimer amorf.

În ultimul timp se manifestă tot mai accentuat tendința de obținere a unei polipropilene capabile de transformări ulterioare, în special grefări și reticulări. Legat de aceasta P. L o n g i și colab. [1330] subliniază ca interesantă polimerizarea stereospecifică a propilenei la temperaturi superioare celei de 80 °C, în mediu de *n*-heptan cu sistemul catalitic $Al(C_2H_5)_2Cl + 3TiCl_3 \cdot AlCl_3$. Polipropilena sintetizată astfel se caracterizează printr-un grad ridicat de nesaturare, ceea ce reflectă o mobilitate accentuată la temperaturile experimentate (> 80 °C) a atomilor de hidrogen din grupa metilică. Se propune următoarea schemă de formare a polimerului:



[2−1094]



Datele obținute în urma aplicării spectroscopiei I. R. au confirmat justețea acestei scheme.

B. A. Krențel [1416, 1417] atrage de asemenea atenția asupra lucrărilor ce privesc sinteza poli-(butenei-1), a poli-(3-metilbutenei-1) și a poli-(4-metilpentenei-1). Totuși, în ultimii ani n-au apărut noi argumente privind sinteza acestor polimeri.

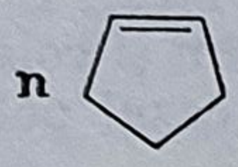
Un interes deosebit îl suscită posibilitatea folosirii β-olefinelor în polimerizarea stereospecifică. Cu ajutorul sistemelor catalitice AlR_3-VCl_4 s-au sintetizat copolimeri pe bază de etilenă cu 2-butenă, 2-pentenă sau alți monomeri analogi. Copolimerul etilenă-butenă-2 se caracterizează printr-o microstructură de forma:

$$\ldots-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\ldots$$

G. Natta [1376] a realizat cu succes copolimerizarea unui astfel de sistem cu catalizatori solubili formați din acetilacetonat de vanadiu și $(C_2H_5)_2AlCl$. Se obțin copolimeri cu o structură treosindiotactică. Nu s-au identificat printre produsele de reacție homopolimeri de butenă-2. Aceasta se explică prin dificultăți de polarizare ale unor astfel de molecule, respectiv echilibrarea electronilor legăturii duble, la care contribuie substituția simetrică.

Lucrarea relativ recentă a lui R. M. Symcox [1418] stîrnește un deosebit interes; folosind catalizatori Ziegler-Natta ce homopolimerizează pseudobutena la temperatura de 100°C. Procesul decurge lent cu formarea unui polimer izotactic (o polibutenă-1) caracterizat printr-o cristalinitate ridicată; este evident că în cursul polimerizării se produce migrarea dublei legături.

G. Natta și colab. [1419] au reușit pe de altă parte homopolimerizarea stereospecifică a ciclopentenei cu deschiderea ciclului prin folosirea catalizatorilor complecși pe bază de halogenuri de Ti sau Zr și alchili-aluminiu



$$n \longrightarrow \left[-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-\right]_n \qquad [2\text{–}1095]$$

La folosirea sistemelor de catalizatori solubili cu (acetilacetonat)$_3$V sau $VOCl_3$ și $(C_2H_5)_2AlCl$ se formează un copolimer etilen-ciclopentenic cu structura:

Este de remarcat faptul că inițiatorii radicalici și de asemenea catalizatorii de tip anionic sau cationic sînt total inactivi la polimerizarea ciclopentenei.

2.9.4.7.2 Poliacetilene

M. Nataka şi S. Kumbara [1420] relatează că în cazul polimerizării acetilenei cu sisteme ca $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$ sau $Al(C_2H_5)_3 + Ti(OC_4H_9)_3$, în mediul unor dizolvanţi de tip hidrocarbură, se formează un polimer care posedă conductibilitate electronică şi proprietăţi caracteristice semiconductorilor. Cu ajutorul acetilenei deuterate (DC≡CD) s-a stabilit că polimerul format are o structură regulată şi un conţinut predominant de unităţi —C=C— *trans*. Datele obţinute la studiul proprietăţilor electrofizice a diferite poliacetilene sînt indicate în tabela 193.

Tabela 193

Dependenţa proprietăţilor electroîizice ale polimerilor acetilenei, de gradul lor de ordonare [1420]

Structura polimerului	Conc. în electroni desperecheaţi, spin/g	Conductivitatea electrică specifică de volum, ohm × cm.
Amorf	$0{,}30 \times 10^{18}$	$1{,}4 \times 10^{12}$
Grad mediu de cristalinitate	$3{,}62 \times 10^{18}$	$4{,}2 \times 10^{5}$
Cristalinitate ridicată	$4{,}70 \times 10^{18}$	$1{,}4 \times 10^{6}$

După cum rezultă din aceste date, trecerea de la structura amorfă la cea cristalină este însoţită de o creştere bruscă a electroconductivităţii polimerilor.

W. H. Watson şi J. Warren [1421] au cercetat condiţiile de polimerizare a acetilenei şi a unor hidrocarburi acetilenice în prezenţa diferiţilor derivaţi, $Al(alchil)_3$ şi a $TiCl_4$. S-a stabilit că cel mai ridicat randament în poliacetilene s-a realizat cu sistemul $Al(izo\text{-}C_4H_9)_3 + TiCl_4$. El a permis polimerizarea chiar a propinei şi butinei-1. A. A. Berlin şi colab. [1422] au demonstrat că astfel de catalizatori sînt activi şi în cazul polimerizării fenilacetilenei.

La toţi polimerii sintetizaţi pe o astfel de cale este caracteristică conductivitatea electronică şi dependenţa ei exponenţială de temperatură.

Studiind polimerizarea acetilenei cu diferiţi compuşi ai metalelor de tranziţie în prezenţa $Al(C_2H_5)_3$, S. I. Kumbara [1423] a arătat că cele mai bune rezultate se obţin la folosirea VO (acetilacetonat)$_2$ (tabela 194).

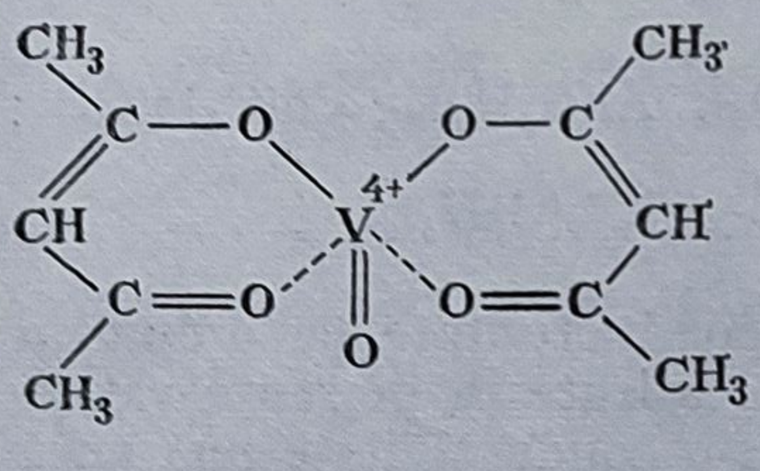
După cum rezultă din tabela 194 activitatea unor astfel de sisteme catalitice nu scade nici la —80 °C. Prin adăugarea tetrahidrofuranului la sistemele de mai sus, s-a observat o scădere a cristalinităţii polimerului format; în mod analog se manifestă şi creşterea temperaturii de polimerizare.

Tabela 194

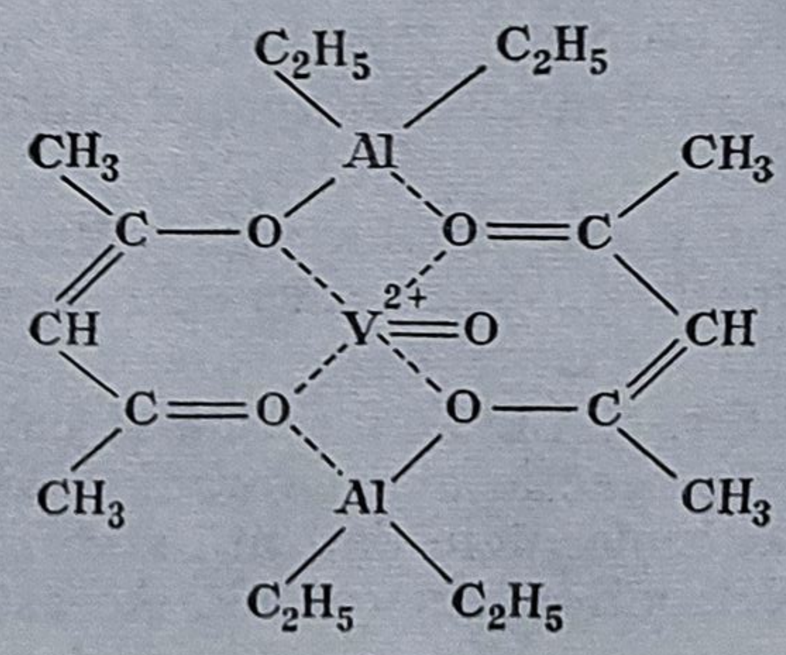
Rezultatele polimerizării acetilenei cu diferite sisteme catalitice pe bază de $Al(C_2H_5)_3$ [1423]

Compusul metalului de tranziție (CMT)	Raportul molar AlR_3/CMT	Temperatura, °C	Conversia, %
$VOCl_3$	2,0	20	5,0
VCl_4	4,0	20	6,4
VCl_3	4,0	20	1,3
$CrCl_3$	3,8	20	0
$MnCl_2$	5,1	20	0
$FeCl_3$	3,0	20	0
$CuCl_2$	3,0	25	0
$TiO(Ac.ac)_2$	4,0	12	13
$VO(Ac.ac)_2$	4,0	13	16,8
$Co(Ac.ac)_3$	4,0	10	0
$Cr(Ac.ac)_3$	4,0	10	urme
$Fe(Ac.ac)_3$	4,0	9—13	urme
$VO(Ac.ac)_2$	4,0	—80	13,9
$VO(Ac.ac)_2$	1,0	12	urme
$Zr(Ac.ac)_3$	4,0	12	0
$Th(Ac.ac)_2$	6,0	10	urme
$VO(Ac.ac)_2$	2,0	10—15	5,7

F. Nasirov și colab. [1424, 1425] au studiat polimerizarea acetilenei cu complecși pe bază de $VO(Ac.ac)_2 + Al(C_2H_5)_3$. Ei au stabilit cu ajutorul metodelor de susceptibilitate magnetică și RPE. că acest complex catalitic activ conține V^{2+}. Acetilena poate fi polimerizată la temperatura camerei cu acest catalizator conducînd la poliacetilene. Studiul cinetic al acestei polimerizări a evidențiat faptul că ea este de ordinul I față de monomer și că energia de activare e foarte aproape de valoarea zero. În baza datelor experimentale, se crede că sistemul catalitic interacționează astfel:



$$+ \quad 2\,Al(C_2H_5)_3 \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_6 \ (\textit{Identificate cromatografic}) +$$



[2–1096]

S-a stabilit de asemenea că activitatea optimă o manifestă complexul în care componenta aluminică se află în raportul molar 4/1 faţă de derivatul de vanadiu. Studiul în IR. a poliacetilenelor sintetizate indică prezenţa unor duble legături transconjugate ; aprecierea conjugării sugerează concluzia că aceşti polimeri conţin 40—50 unităţi de monomer.

P. Teyssie şi A. C. Korn-Girard [1426], folosind catalizatori Ziegler au polimerizat difenilacetilena, obţinînd un compus macromolecular cu legături duble conjugate ; la un raport molar al componentelor catalitice Al/Ti egal cu 2,7, conversia a fost de 32 % iar masa moleculară 1 270.

În afară de proprietăţile semiconductoare, poli-(difenilacetilena) posedă proprietăţi catalitice, (de ex. în reacţiile de descompunere a NO_2) caracteristice pentru mulţi polimeri cu duble legături conjugate. Polimerizarea acetilenelor disubstituite deschide noi posibilităţi de sinteză a macromoleculelor cu sisteme de legături conjugate.

În ţara noastră, I. V. Nicolescu şi colab. [1427—1431] au efectuat un studiu sistematic al sistemelor catalitice organometalice :

$AlEt_3 + VO(C_5H_7O_2)_2$, $AlEt_3 + Cr(O_5H_7O_2)_3$, $C_5H_7O_2$ = Ac.ac.

$AlEt_3 + Co(C_5H_7O_2)_3$, $AlEt_3 + Ti(OC_4H_9)_4$,

solubile în hidrocarburi utilizate la polimerizarea acetilenei.

Domeniul polimerilor semiconductori abordat de Cr. Simionescu şi colaboratori se concretizează prin studii efectuate asupra polimerizării fenilacetilenei [1432—1438] sau a fenil acetilenelor substituite [1439—1441].

Fenilacetilena a fost polimerizată termic, radicalic şi ionic [1434] utilizîndu-se drept agenţi de iniţiere triizopropil-borul sau sisteme catalitice solubile în hidrocarburi ca de exemplu

$Al(C_2H_5)_3 + VO(C_5H_7O_2)_2$; $Al(C_2H_5)_3 + Cr(C_5H_7O_2)_3$, $Al(C_2H_5)_3 + Co(C_5H_7O_2)_3$;

$Al(C_2H_5)_3 + Ti(OC_4H_9)_4$; $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_2(C_5H_5)_2$.

Polimerii obţinuţi cu triizopropil-bor au o conductivitate de ordinul a $10^{-10}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$, în timp ce polifenilacetilenele realizate în prezenţa catalizatorilor organometalici se caracterizează printr-o conductivitate mai mică ($10^{-13}\Omega^{-1}cm^{-1}$) deşi gradul de ordonare este mai avansat.

Energiile de activare găsite pentru electroconductibilitate sînt cuprinse între 0,087—0,189 eV.

Derivaţii substituiţi ai fenil acetilenei conduc prin polimerizare la produse cu proprietăţi electrice superioare. În acest sens se remarcă poli-(*p*-nitrofenil-acetilena).

Pe baza calculelor teoretice Cr. Simionescu şi colab. [1442, 1443] probează scăderea capacităţii de reacţie a macroradicalilor derivaţi acetilenici pe măsura creşterii masei moleculare datorită stabilizării prin conjugare a radicalului liber cu electronii π din catenă. Aceasta poate explica

cauza obţinerii de polimeri cu grad de polimerizare redus la polimerizarea acetilenei şi derivaţilor ei.

Gama produselor cu proprietăţi semiconductoare este lărgită prin aplicarea procedeului de policondensare a fenilacetaldehidei [1444] sau a reacţiilor de dehidrohalogen-polimerizare a bromurilor organice în prezenţa carburii de calciu [1445, 1446]. Polimerii şi copolimerii obţinuţi, în cea mai mare parte insolubili prezintă o conductibilitate electrică bună.

De un real interes sînt încercările de polimerizare în plasmă rece a monomerilor acetilenici precum şi a benzenului [1447, 1448]. În ultimul caz se obţin poliacetilene cu bune proprietăţi semiconductoare şi un grad de polimerizare ridicat.

În ultimul timp a fost abordat studiul polimerizării unor derivaţi acetilenici ca fenilacetilena, etinil-naftalenul etinil-antracenul, cu catalizatori complecşi de tipul trifenil-fosfinelor metalelor tranziţionale din grupa a VIII-a sau a complecşilor dimetilglioximei cu Fe^{II} [1449, 1450].

Produsele realizate pe această cale se caracterizează printr-o structură ordonată, cu un indice de cristalinitate ce atinge valori de 60—62% însă cu o conductibilitate la temperatura camerei de ordinul a $10^{-13} \div 10^{-16}$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$.

Imaginile electronomicroscopice prezintă o structură globulară care se obţine aproape la toţi polimerii indiferent de condiţiile de sinteză, cu mici diferenţieri în ceea ce priveşte aranjarea acestora în formaţiuni superioare.

2.9.4.7.3 Polialomerii

La începutul dezvoltării polimerizării stereospecifice se credea că lanţurile poliolefinice crescătoare sînt de viaţă scurtă, de ordinul minutelor. Ulterior s-a stabilit că „viaţa" macroionilor reflectată prin capacitatea lor de a creşte sau de a suferi alte transformări, este mult mai mare. Astfel catenele polipropilenice formate în prezenţa sistemelor cu $TiCl_3$ + + $Al(alchil)_3$ sînt capabile de a se păstra „vii" timp de mai multe ore; în cazul polimerizării butenei-1, acest timp este de 200 ore.

Proprietatea aceasta a poliolefinelor a fost valorificată, în ultimii ani, în practică, în procesele de formare a unei noi clase de stereo-bloc-copolimeri cristalini, denumiţi polialomeri. Prin alomerism se înţelege capacitatea unor polimeri de a-şi păstra cristalinitatea la modificarea compoziţiei sale. Aceşti copolimeri se formează cu ajutorul catalizatorilor Z i e g l e r-N a t ta, în condiţiile adăugării alternative a comonomerilor în mediul de reacţie. Astfel dacă se conduce polimerizarea etilenei un anumit timp, necesar pentru formarea unor lanţuri cu o anumită lungime şi apoi se întrerupe adaosul de etilenă şi un timp se introduce în reactor o cantitate calculată de propilenă, catenele vii de polietilenă îşi vor prelungi creşterea pe seama propilenei. Adăugînd din nou etilenă şi repetînd operaţia deja descrisă se obţine un stereo-bloc-copolimer de etilenă şi propilenă cu o structură regulată. Curent un astfel de stereo-bloc-copolimer este denumit *polialomer etilen-propilenic*. Acesta este un copolimer nestatistic şi se deosebeşte după

structură şi proprietăţi de copolimerii C_2—C_3 statistici, amorfi, elastomeri descoperiţi recent.

În urma datelor experimentale obţinute de G. N a t t a şi colab. [1419] şi H. H a g e m e y e r şi colab. [1451] se poate presupune că lanţul polialomerilor constă din fragmente de homopolimeri ai monomerilor corespunzători.

Probabil că proprietăţile acestei grupe de compuşi macromoleculari izvorăsc dintr-o serie de particularităţi ale structurilor lor la nivel supramolecular. Nu se pot face încă precizări în acest domeniu, deoarece problema a fost de curînd abordată, şi studiile sînt în curs. Este de remarcat că polialomerii realizaţi pe scară industrială întrunesc multe dintre proprietăţile preţioase ale polietilenei şi polipropilenei. De exemplu, ei posedă o temperatură scăzută de casanţă şi o rezistenţă specifică la sol superioară polipropilenei.

În tabela 195 se dau cîteva caracteristici fizico-mecanice ale polialomerilor etilen-propilenici [1415].

Tabela 195

Caracteristici fizico-mecanice ale polialomerilor etilen-propilenici [1415]

Indicele	Polialomer 1	Polialomer 2	Polipropilenă
Greutatea specifică, g/cm³	0,906	0,801	0,910
Temperatura de congelare °C	—22	—30	+8
Rezistenţa la întindere, kgf/cm²	224	210	329
Alungirea relativă la rupere, %	650	650	350
Rezistenţa la şoc, kgf × cm/cm²	176	198	70,5
Duritatea Rockwelle	70	60	93

Polialomerii C_2—C_3 se prelucrează mai uşor decît polietilena liniară.

S-au obţinut de asemenea polialomeri propilen-butenici, propilen-tetrametilbutenici, cu stiren, 4-metilpentenă-1, cu alchine de formă generală $R—C\equiv CH$; acestora din urmă li se atribuie următoarea structură [1452]:

$$[-CR=CH-]_a-[-CHR'CH_2-]_b-[CR=CH-]_c-[-CHR'-CH_2-]_d$$

în care — a şi c au valori cuprinse între 4—12;
— R şi R′ sînt radicali alchilici sau H.

Tabela 196 prezintă proprietăţile unor polialomeri pe bază de propilenă şi diferiţi alţi comonomeri [1452].

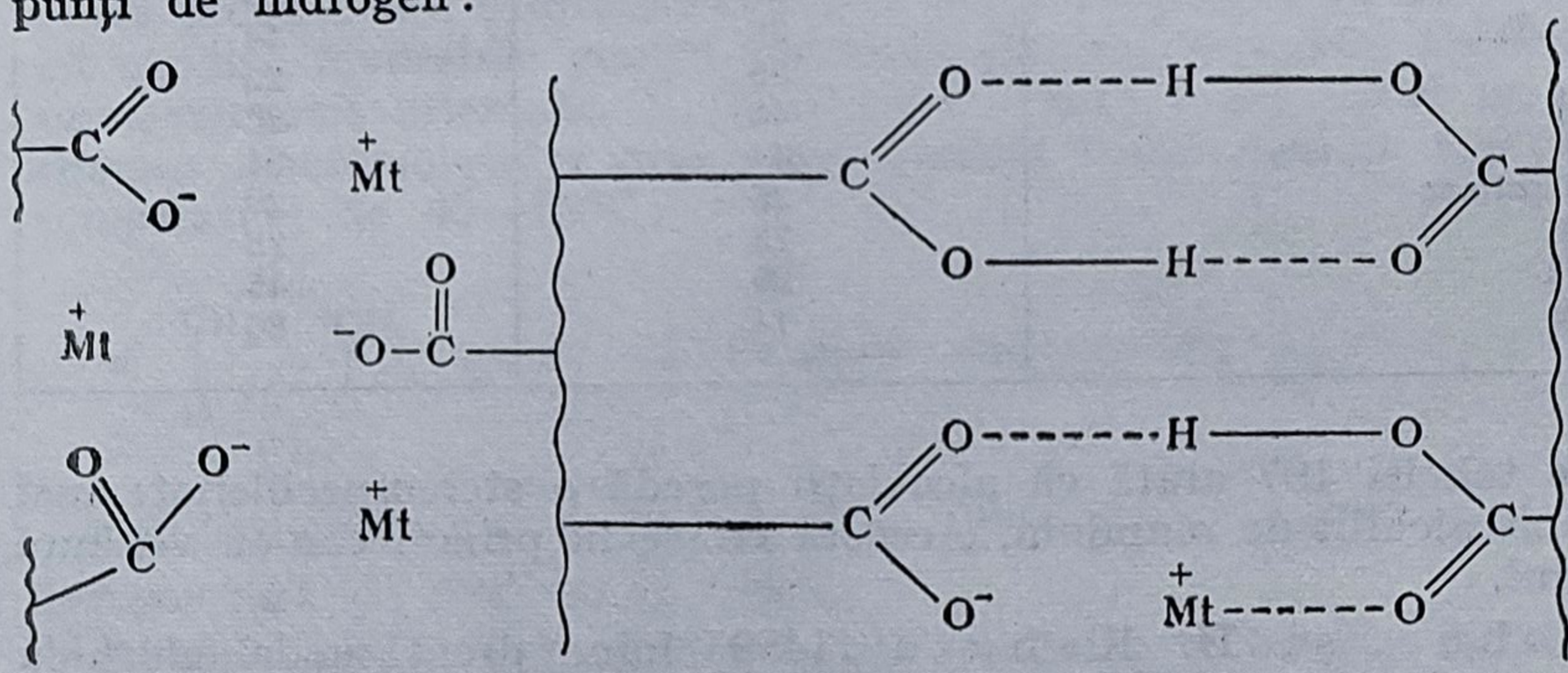
Studiile efectuate în vederea îmbunătăţirii unor proprietăţi ale poliolefinelor au condus spre o nouă clasă de polimeri termoplastici şi anume ionomerii. Această denumire folosită pentru prima oară de E. W. R e e s [1453] în 1963 se referă la copolimeri polari pe bază de etilenă. Ionomerii sînt în special copolimeri ai etilenei cu acizi nesaturaţi sub formă de săruri

Tabela 196

Caracteristici fizico-mecanice ale polialomerilor pe bază de propilenă şi alţi comonomeri [1452]

Indicele	Polialomeri propilenă şi					
	Etilenă	Butenă-1	Izopren	Stiren	Tetra-metil butadienă	Clorură de vinil
Indicele de curgere la 230°C, g/10 min.	1,3	2,4	1,4	2,5	2,5	4,5
Greut.specifică, g/cm³	0,902	0,909	0,912	0,918	0,912	0,921
Temperatura de congelare, °C	—40	—4	—2	22	5	20
Rezistenţa la întindere, kgf/cm²	210	329	366	372	336	364
Alungirea relativă la rupere, %	650	225	75	—	250	—
Termostabilitatea Vicat, °C	—	142	147	145	145	147
Duritatea Rockwelle	55	90	99	109	110	97

sau cu acetatul de vinil. Prezenţa unor astfel de comonomeri face ca alături de legătura covalentă, ionomerii să posede forţe ionice intermoleculare şi punţi de hidrogen:



[2–1097]

Sînt în fază de investigare unele aplicaţii ale acestor copolimeri.

2.9.4.7.4. Polialdehide şi poli-(alfin-oxizii)

În domeniul sintezei polimerilor stereoregulaţi ce conţin în catenă atomi de oxigen, cele mai bune rezultate s-au obţinut în ultimii ani la polimerizarea aldehidelor prin intermediul grupei —C=O (formarea de polimeri izotactici) şi la sinteza polioxizilor olefinelor prin deschiderea ciclurilor monomerilor.

Se cunoaşte posibilitatea obţinerii unor polimeri cristalini ai aldehidei formice; polimerizarea aldehidei acetice şi a celor superioare cu formare de polimeri stereoregulaţi prezintă atît interes teoretic cît şi practic.

G. Natta şi colab. [1454] ca şi J. Furukawa şi colab. [1455, 1456] au stabilit condiţiile de formare a poliacetaldehidei stereoregulate cu ajutorul unor complecşi catalitici organo-metalici. T. Imoto şi T. Matsulara [1457] au polimerizat aldehida acetică la temperaturi scăzute; folosind catalizator amalgam de sodiu, ei au obţinut polimeri stereoregulaţi.

J. Furukawa [1458] a publicat date privind polimerizarea aldehidelor cu catalizatori de forma $Al(OR)_3$; s-a arătat că stereospecificitatea catalizatorului este dependentă în primul rînd de volumul radicalului organic şi de numărul ramificaţiilor de la atomul de carbon α al grupei alchilice (tabela 197).

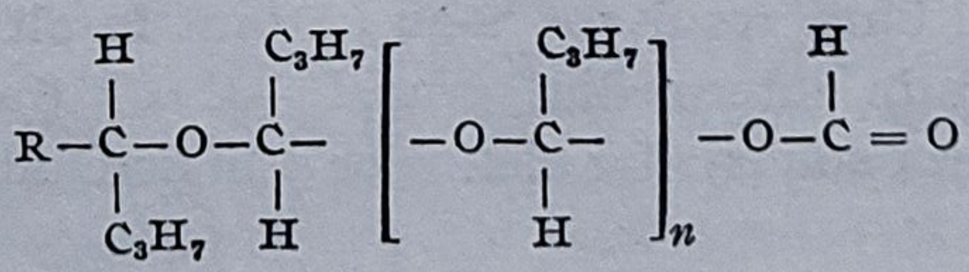
Tabela 197

Date privind polimerizarea aldehidei acetice cu catalizatori $Al(OR)_3$ [1458]

R	Randamentul în polimer, %	Conţinutul de polimer izotactic, %
Catalizator $Al(C_2H_5)_3$	39	15
Etil	36	14
n-Propil	59	22
n-Butil	45	22
n-Octil	44	34
izo-Butil primar	35	29
sec-Butil	75	73
Ciclohexil	29	45
tert-Butil	14	86

Datele tabelei 197 arată că alcoolaţii posedă o stereospecificitate mai mare decît alchilii de aluminiu. Aceasta creşte în primul caz cu volumul radicalului.

H. Sobue şi H. Kabuta [1459] luînd drept model aldehida butirică au studiat condiţiile polimerizării stereospecifice la temperaturi scăzute (−40 ... −70 °C) în prezenţa unor catalizatori ca $B(C_2H_5)_3$, $Cd(C_2H_5)_2$, $Zn(C_2H_5)_2$, reactivi Grignard, etc. S-a constatat că primul compus nu posedă activitate catalitică şi că polimerii pulverulenţi realizaţi cu catalizatori litiu-organici se descompun în prezenţa aerului. În urma interpretării spectrelor IR. s-a atribuit acestor polimeri următoarea structură:



[2−1098]

După valorile scăzute ale lui n, în fapt ne aflăm în faţa unor oligomeri.

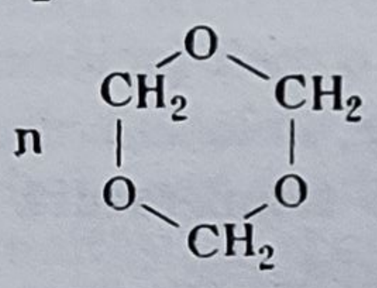
Derivaţii organici ai Mg, Al, Zn şi Cd catalizează sinteza unor polieteri liniari caracterizaţi printr-o cristalinitate accentuată.

J. Shinichi [1460] a constatat că derivaţii alchilici, parţial hidrolizaţi ai Al sînt catalizatori eficienţi la polimerizarea stereospecifică a aldehidei acetice; raportul optim H_2O/AlR_3 este 0,4—0,7/1. Se presupune că aluminoxanul ce ia naştere la interacţiunea derivatului aluminic cu apa este catalizatorul propriu-zis.

$$2\,Al(C_2H_5)_3 + H_2O \longrightarrow (C_2H_5)_2Al-O-Al(C_2H_5)_2 + 2C_2H_6$$

Activitatea acestuia scade cînd se folosesc solvenţi cu polaritate mai mare. Evident că acest fapt derivă din formarea unor complecşi între catalizator şi solventul polar.

La polimerizarea stereospecifică prin intermediul legăturii $\rangle C=O$, s-au obţinut rezultate foarte interesante în special cînd monomerul se află în sisteme ordonate. Cea mai simplă cale de a realiza ordonarea moleculelor monomerului constă în orientarea lor în reţele cristaline, fapt lesne de îndeplinit prin polimerizare în fază solidă. În acest caz, creşterea catenelor se poate produce într-o direcţie cristalografică determinată, creindu-se implicit condiţii favorabile pentru formarea directă, în cursul polimerizării, a unor structuri orientate. S. Takoro [1461] a sintetizat un astfel de compus macromolecular prin polimerizarea trioxanului în stare solidă la temperaturi de 40—55°C:



$$n \longrightarrow \cdots\left[-OCH_2-O-CH_2-O-CH_2-\right]_n \cdots \qquad [2-1099]$$

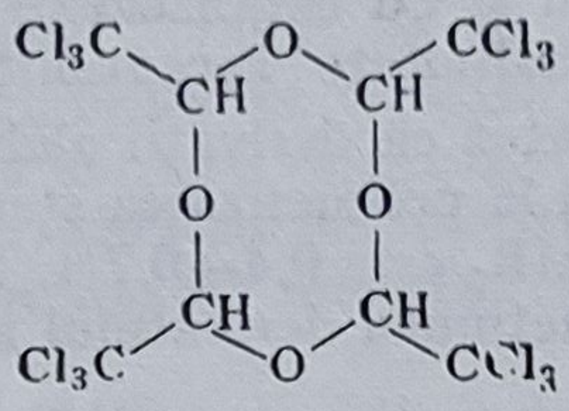
Poli-(oximetilenul) format este orientat şi se caracterizează printr-o temperatură de fuziune de 180°C.

Succese ulterioare la polimerizarea compuşilor carbonilici în stare cristalină au obţinut S. Okamura şi colab. [1462, 1463] cu catalizatori tipic cationici.

Astfel, utilizînd drept catalizator BF_3 eterată suspendată în n-hexan se obţin cu randament ridicat poli-(oximetilene) de masă moleculară relativ scăzută, dar cu grad ridicat de orientare. Este interesant de menţionat că energia de activare a reacţiei de polimerizare cationică a trioxanului, în stare solidă, este de circa. 8,6 kcal/mol faţă de 19 kcal/mol pentru polimerizarea în soluţie.

Se aşteaptă ca dezvoltarea cercetării în domeniul polimerizării în fază solidă a compuşilor carbonilici să conducă la sinteza unor noi polimeri;

astfel s-a dovedit posibilă polimerizarea în fază solidă a cloralului într-un tetramer ciclic solid:



[2–1100]

B. A. Krenţel şi colab. [1464, 1465] au obţinut prin polimerizarea acestui compus, în soluţie de butil-litiu, un polimer cristalin.

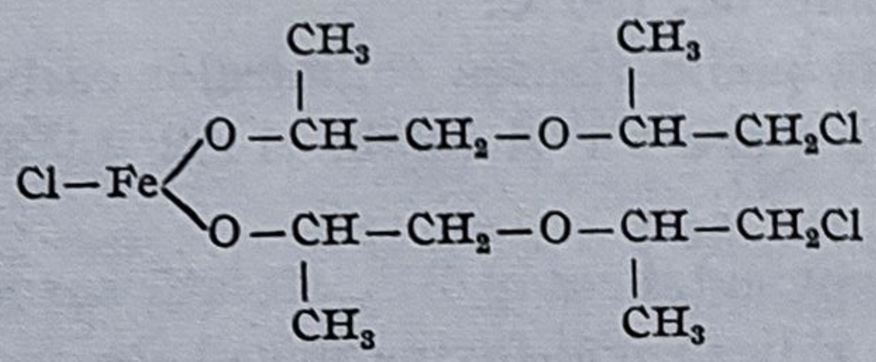
Alături de polimerizarea derivaţilor cu grupă carbonilică s-a urmărit şi sinteza polimerilor ce conţin oxigen, pe seama polimerizării epoxizilor prin desfacere de ciclu.

Astfel L. A. Bakalo şi B. A. Krenţel [1466] au studiat detaliat bazele teoretice ale polimerizării oxizilor de etilenă şi propilenă.

O serie de astfel de polimeri cunosc aplicaţii în practică; copolimerul oxizilor de etilenă şi propilenă denumit „poliox" se foloseşte sub formă de pelicule rezistente. Copolimerul aldehidei formice cu oxidul de etilenă prezintă proprietăţi dielectrice şi stabilitate superioară poli-(oximetilenelor). Poli-(propilenoxidul) este un elastomer cu proprietăţi tehnice preţioase, în special indici fizico-mecanici ridicaţi şi proprietăţi adezive satisfăcătoare.

L. A. Bakalo şi colab. [1467—1469] au obţinut o poli-(epiclorhidrină) stereoregulată cu un grad ridicat de cristalinitate, folosind drept catalizatori, halogenuri de fier. Poli-(epiclorhidrina) are o temperatură de fuziune de 115—117°C; ea formează pelicule foarte rezistente.

Catalizatorului folosit i se atribuie structura:



[2–1101]

El s-a dovedit activ la polimerizarea oxizilor de etilenă şi propilenă; fiind total solubil în mediul de reacţie, este apt să realizeze o polimerizare stereospecifică omogenă, atît a epiclorhidrinei cît şi a altor epoxizi. S. Okamura şi colab. [1462] presupun că în acest caz procesul decurge după un mecanism cation-coordinativ; în urma polimerizării prin deschiderea ciclului epoxidic se păstrează configuraţia asimetrică a atomului de carbon.

2.9.4.8. Nomenclatura polimerilor stereoregulaţi

După descoperirea — în anul 1954 — a catalizatorilor stereospecifici activi în polimerizarea olefinelor şi diolefinelor, s-au sintetizat numeroase clase de noi polimeri cristalini [1470—1483].

Abundenţa compuşilor obţinuţi a condus către o intensificare a cercetării în domeniul structurii chimice a macromoleculelor, fapt care a permis să se rezolve probleme destul de complicate ale izomeriei chimice şi sterice şi în unele cazuri să se prevadă posibilitatea sintezei de noi polimeri cu proprietăţi predeterminate.

Din diversele tipuri de izomerie cunoscute în chimia organică ne interesează următoarele două clase:

— *stereoizomeria geometrică,* cînd unui aceluiaşi compus chimic îi corespund configuraţii geometrice diferite (de ex. în cazul compuşilor cu legătură dublă sau ciclici saturaţi);

— *stereoizomeria optică,* atunci cînd o moleculă nu-şi poate asuma prin rotaţii libere în jurul legăturilor simple configuraţie enantiomorfă (în majoritatea cazurilor aceasta se datoreşte prezenţei atomilor de carbon asimetrici).

Ambele clase sînt importante în chimia macromoleculară.

Deoarece un cristal implică o ordine tridimensională, pentru ca un polimer înalt să fie cristalizabil se cere o regularitate în succesiunea configuraţiilor unităţilor sale structurale sau configuraţiile enantiomorfe să se succeadă regulat. În caz contrar, cînd configuraţiile sterice diferite ale aceleeaşi unităţi structurale, *cis-trans* sau *levo-dextro* se succed dezordonat se formează polimeri amorfi.

Procesele de polimerizare stereospecifică permit sinteza unor polimeri liniari „cap-coadă" a α-olefinelor şi diolefinelor avînd o succesiune regulată a unităţilor structurale ce posedă configuraţii sterice echivalente. Astfel de polimeri se caracterizează — în genere — printr-un grad ridicat de cristalinitate. Înaintea descoperirii de către G. N a t t a a acestor noi aspecte ale structurii era cunoscut doar un număr limitat de polimeri hidrocarbonaţi cu structură cristalină. Este vorba de cei obţinuţi prin polimerizarea unor monomeri ca etilena sau cei vinilidenici ce conţin în moleculă cel puţin două plane de simetrie cum este cazul izobutilenei sau clorurii de viniliden. Atunci cînd astfel de molecule simetrice sînt supuse unui proces de polimerizare se pot realiza numai înlănţuiri de tip cap-coadă. Dimpotrivă α-olefinele şi *di*-olefinele pot da loc la diferite tipuri de stereoizomerie a lanţului principal; toţi polimerii sintetici ai α-olefinelor şi diolefinelor sintetizaţi anterior descoperirii catalizei stereospecifice au fost amorfi.

Cele două tipuri posibile de înlănţuire cap-coadă ale polipropilenei sînt denumite conform nomenclaturii originale propuse de G. N a t ta, izotactice şi sindiotactice. În mod convenţional, acestea sînt adeseori proiectate într-o structură planară zig-zagoformă.

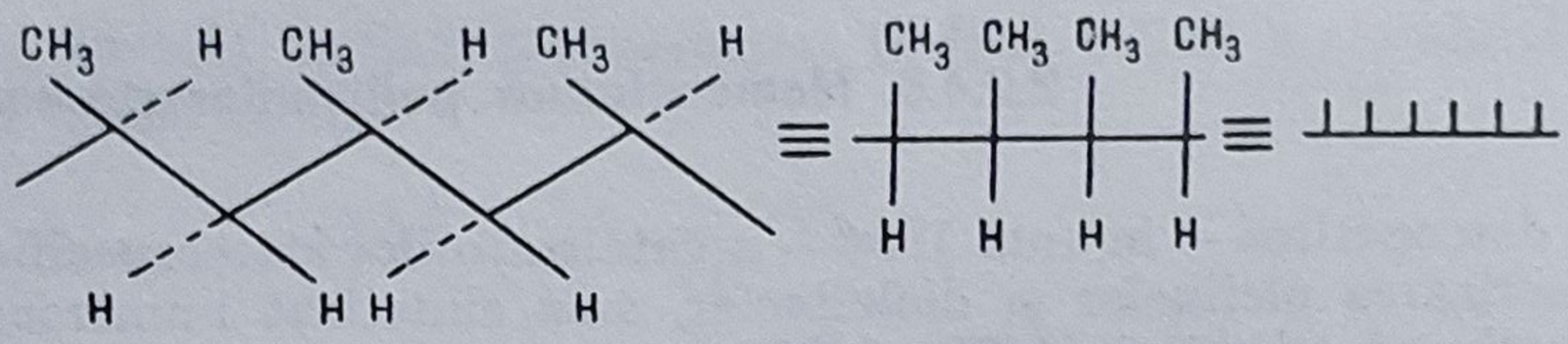


Fig. 172. Plasarea *izotactică* a unităţilor de propilenă [1475].

O moleculă de polipropilenă izotactică este reprezentată (fig. 172) ca avînd toţi substituienţii metilici de aceeaşi parte; o unitate de propilenă de o anumită configuraţie este urmată întotdeauna de o altă unitate avînd aceeaşi configuraţie.

Polipropilena sindiotactică (fig. 173) este reprezentată printr-un lanţ caracterizat prin configuraţia alternantă a substituienţilor metilici.

Se folosesc, în general, două moduri pentru a reprezenta gradul de *izo-* sau *sindiotacticitate*. Primul este legat de definiţia tacticităţii dată de G. N a t t a ca fracţiunea de unităţi adiacente (diade) ale monomerului legate în lanţ *izo-* sau *sindiotactic*. G. N a t t a a notat fracţiunea diadelor izotactice cu *i* şi pe cea a diadelor sindiotactice cu *s*.

F. A. B o v e y şi G. V. D. T i e r s [1480] au propus o definiţie bazată pe triade, respectivele structuri fiind numite *izo-* (*I*), *sindio-*(*S*) şi *heterotactice* (*H*).

Prin definiţie fracţiunile diadelor şi triadelor totalizează o unitate

$$\text{diade} \qquad i + s = 1, \tag{1}$$

$$\text{triade} \qquad I + S + H = 1. \tag{2}$$

Concentraţiile diadelor şi triadelor sînt independente şi atunci,

$$i = I + \frac{1}{2}H \qquad s = S + 1/2\,H. \tag{3}$$

Determinarea concentraţiilor a oricăror două triade este suficientă pentru a defini complet structurile polimerului în conformitate cu ecuaţiile de mai sus.

O determinare a concentraţiei diadelor poate caracteriza tacticitatea numai dacă este cunoscută distribuţia diadelor.

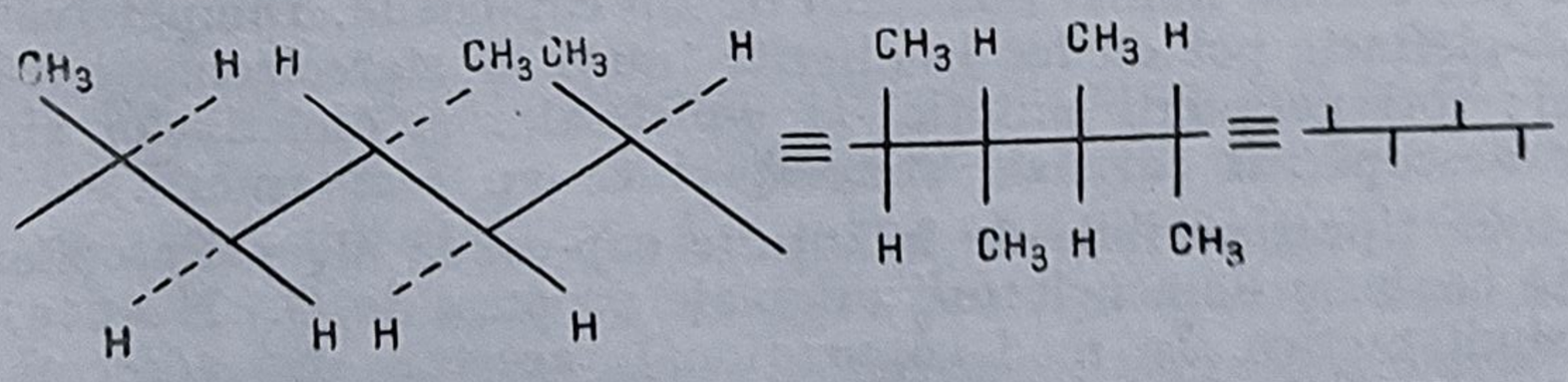


Fig. 173. Plasarea *sindiotactică* a unităţilor de propilenă [1475].

75—50

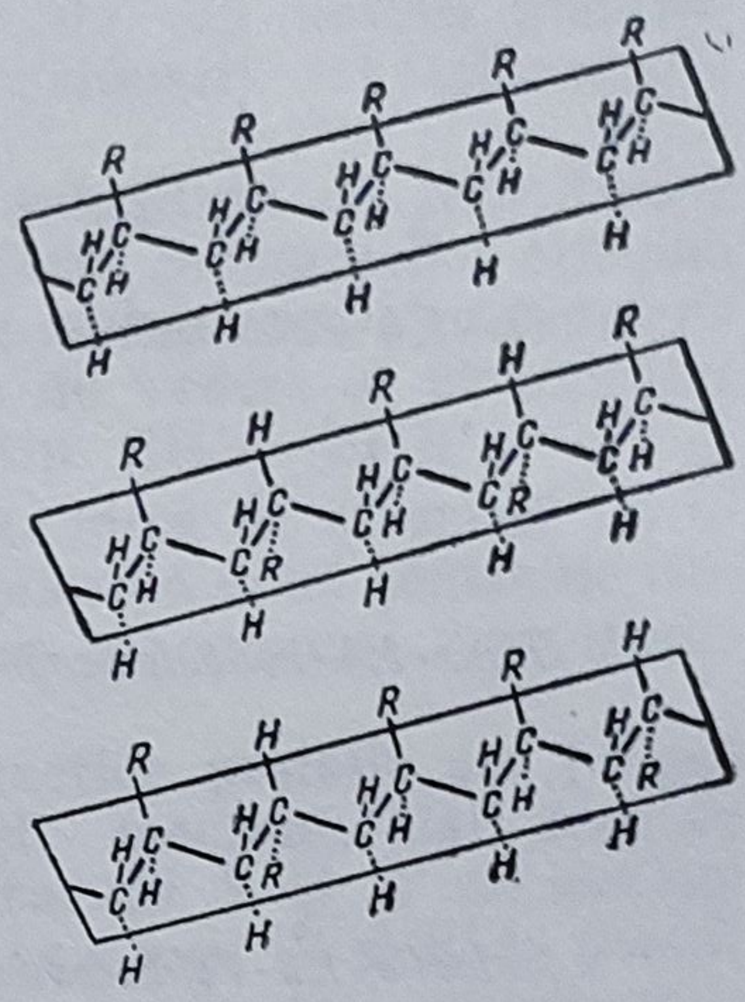


Fig. 174. Diferite moduri posibile de alternanţă cap-coadă în cazul polimerilor cu unităţi structurale vinilice [$-CH_2-CHR-$]. [1471]

Cazul cel mai simplu exprimat prin relaţiile:
$I = i^2$, $S = s^2$, $H = 2is$ (4), corespunde unei distribuţii statistice a diadelor.

Aşa numiţii „copolimeri" tactici statistici pot acoperi întregul domeniu de la produşii cu o *sindiotacticitate* pronunţată pînă la cei foarte *izotactici*. Singura cerinţă este ca schimbările de la configuraţia *izo-* la cea sindiotactică şi invers să se producă statistic.

O polipropilenă atactică se caracterizează prin $i = s = 0{,}5$, distribuţia unităţilor fiind statistică. În literatură, noţiunea de „atactic" este atribuită acelor polimeri a căror tacticitate este prea scăzută pentru a permite cristalizarea [1475].

În figura 174 se prezintă stereoizomerii posibili ai polimerilor vinilici avînd catena de bază situată arbitrar într-un plan; polimerii izotactici sînt constituiţi din unităţi succesive de tipul cap-coadă avînd aceeaşi configuraţie sterică; şi cei *sindio*tactici sau *a*tactici corespund definiţiilor date mai sus.

În domeniul polimerilor diolefinelor apar alte aspecte ale izomeriei de tip geometric; poliizoprenul stereoizomer regulat cu înlănţuire de tip 1,4 se găseşte în natură; cauciucul natural are o structură aproape totală *cis* (cca 97%) în timp ce gutaperca are numai unităţi *trans*. În ultimul deceniu au fost sintetizaţi noi stereoizomeri ai diolefinelor cu înlănţuire de tipul 1,2, produse care nu există în natură.

În figura 175 se prezintă configuraţiile a patru stereoizomeri posibili ai polibutadienei studiaţi de G. Natta şi P. Corradini [1481—1483].

Cele mai importante proprietăţi fizice şi tehnologice ale polimerilor izotactici din α-olefine şi a unor noi stereoizomeri ai polidiolefinelor se datoresc în special tendinţelor accentuate ale acestor polimeri de a cristaliza. Poli-(α-olefinele) atactice nu pot cristaliza şi posedă cu totul alte proprie-

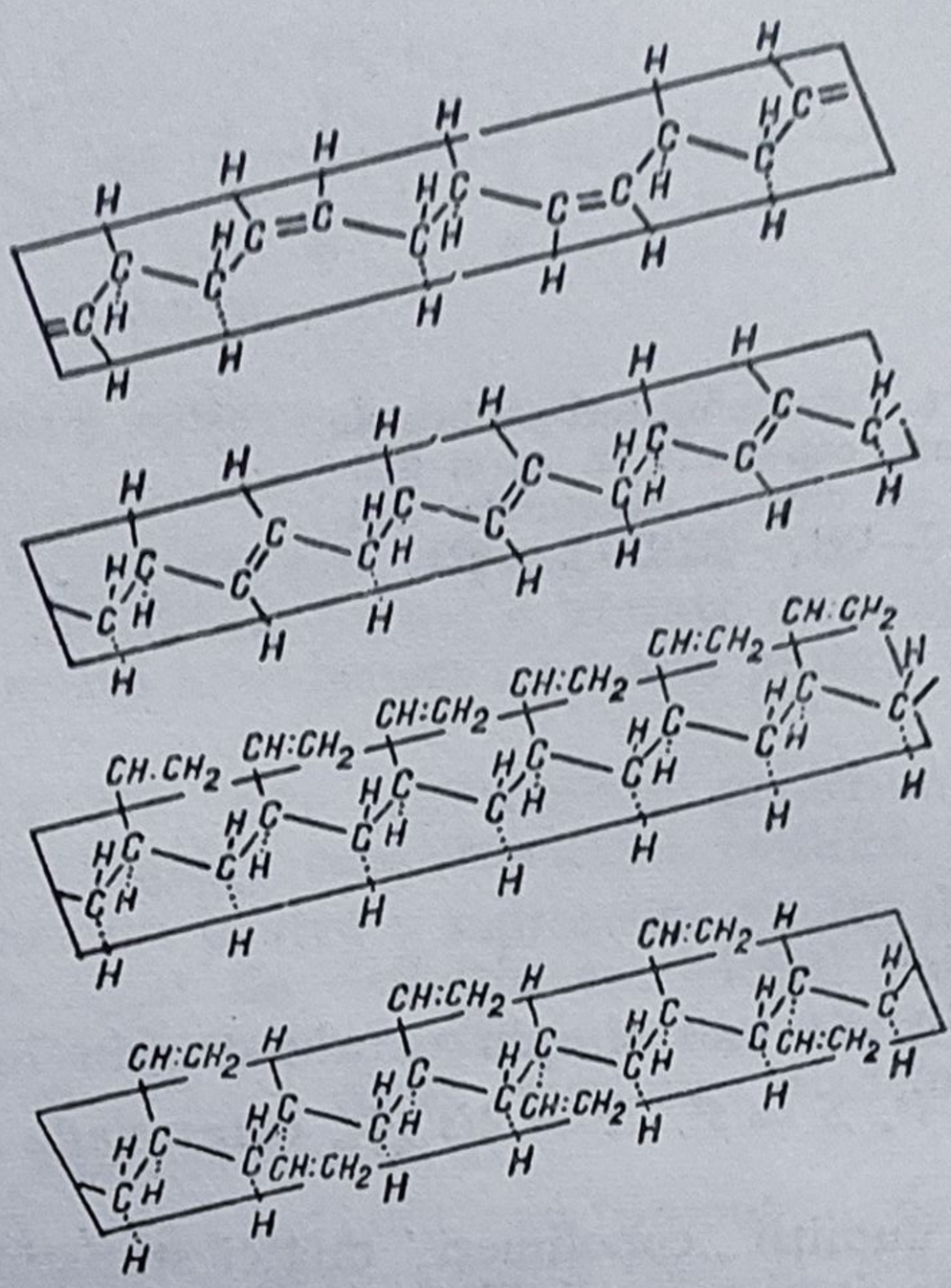


Fig. 175. Stereoizomeri ai polibutadienei [1471].

tăţi; valoarea lor practică e limitată la produse cu masă moleculară mare ce au proprietăţi de elastomer.

Cele mai caracteristice trăsături legate de cristalinitate, cum sînt conformaţia lanţului în stare cristalină, poziţiile relative ale lanţurilor în cristal, libertatea de rotaţie a grupelor laterale, viteza de cristalizare, lungimea, distribuţia şi orientarea cristalilor, etc., determină cele mai importante proprietăţi tehnice ale acestor polimeri ca: duritatea, indici mecanici (modulul de elasticitate; rezistenţa la rupere prin tracţiune), domeniul temperaturii de fuziune, proprietăţile de formare şi posibilitatea de a furniza fibre foarte rezistente.

Polimerii stereobloctactici sînt aceia la care distribuţia diadelor nu este conform ecuaţiei (4); cu alte cuvinte în astfel de copolimeri secvenţele cu o tacticitate suficient de ridicată pentru a cristaliza sînt legate de secvenţe ce pot sau nu să posede un grad ridicat de tacticitate, suficient pentru a cristaliza.

S-a definit un parametru $\eta = H/2$ *is* numit indice de eterotacticitate sau indice de bloc ce caracterizează diferite tipuri de copolimeri tactici. η are valoarea zero pentru un polimer total *sindio* sau *izotactic,* valoarea unu pentru un polimer statistic şi doi pentru un polimer eterotactic (cu alternarea regulată a diadelor *sindio* şi *izotactice*) [1475].

Stereocopolimerii au macromoleculele constituite din unităţi identice din punct de vedere chimic (deci e vorba de homopolimeri), dar fără o structură sterică unitară.

Polimerii liniari ai monomerilor etilenici 1,2 substituiţi cu substituenţi diferiţi pot exista în variate structuri tactice. Cazul monomerilor etilenici trisubstituiţi de forma CHA=CBD intră în cel şi mai general al monomerilor tetrasubstituiţi CAB=CDE care din punct de vedere al structurilor tactic posibile corespunde monomerului de tip CHR=CHR′.

G. Natta şi colab. [1472] au propus denumirea de structuri diizotactice pentru cele în care este posibil să se stabilească două centre de izomerie sterică; în cazul a trei centri avem de a face cu compuşi macromoleculari tritactici.

Pentru a deosebi cele două structuri diizotactice posibile s-a propus denumirea de „treo-diizotactic" pentru compuşii macromeculari care au în cazul etilenelor 1,2-disubstituite, toţi substituenţii R şi R′ de aceeaşi parte a planului macromoleculei" (în proiecţie Fischer R şi R′ în poziţii diferite); „eritro-di-izotactic" este acel polimer care are toţi substituenţii R de o parte şi cei R′ de cealaltă parte a planului lanţului principal (în proiecţie Fischer R şi R′ sînt de aceeaşi parte).

În mod asemănător se pot întîlni polimeri *„di-sindiotactici"*, avînd doi centri de *sindiotacticitate*.

Aceste structuri sînt prezentate în fig. 176—178.

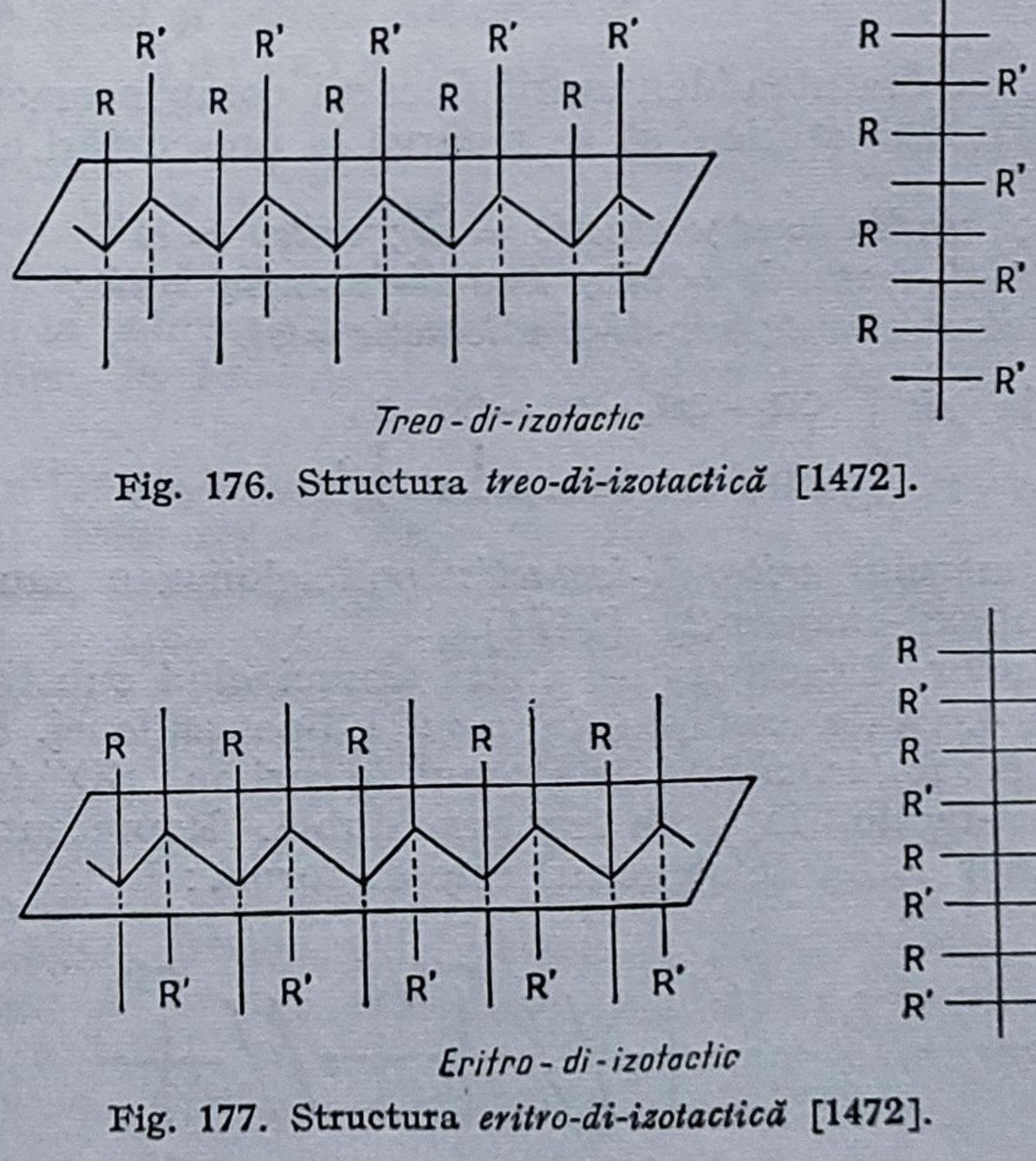


Fig. 176. Structura *treo-di-izotactică* [1472].

Fig. 177. Structura *eritro-di-izotactică* [1472].

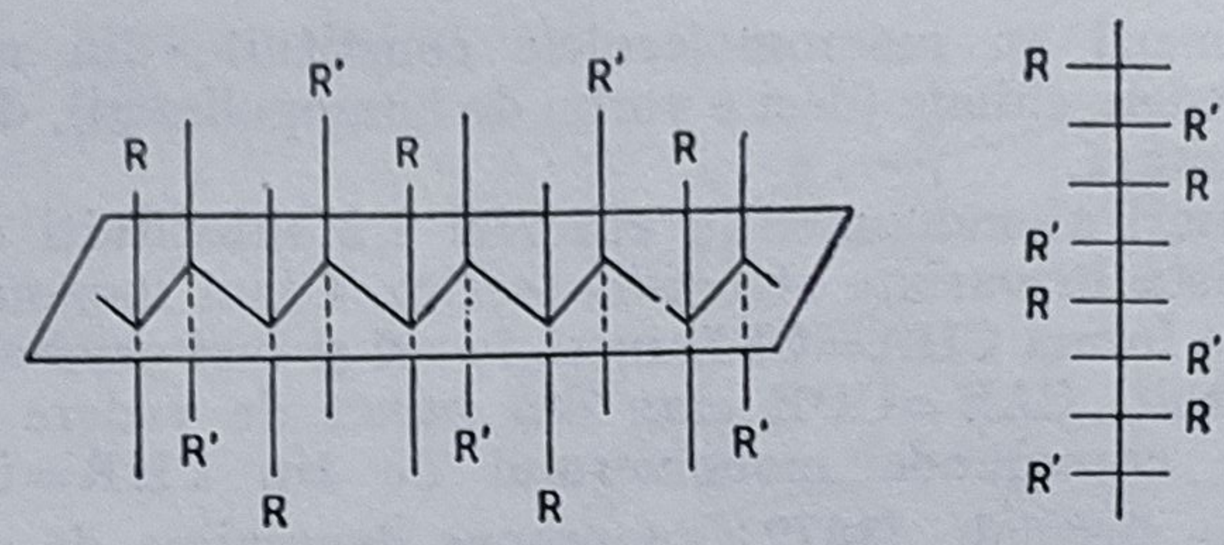


Fig. 178. Structura *di-sindiotactică* [1472].

Merită de notat că polimerizarea monomerilor CHR=CHR′ cu forme stereoizomere pure poate conduce la două tipuri de polimeri di-izotactici (*eritro* sau *treo*) depinzînd de forma *cis* sau *trans* a monomerului utilizat; în caz contrar se obține numai un singur produs cu o structură *di-sindiotactică*.

Există și posibilitatea unor structuri parțial ordonate; în unele cazuri nomenclatura lor poate fi relativ ușor dedusă. De exemplu, polimerul obținut prin copolimerizarea cu catalizatori stereospecifici a unui amestec (raport molar 1:1) de *cis* și *trans* 1-deutero-1-propenă are o structură *izotactică* față de grupa CH—CH_3 și o structură *atactică* față de grupa CHD. Astfel denumirea produsului este (1-*atactic*, 2-*izotactic*) poli-(1-deuteropropilenă).

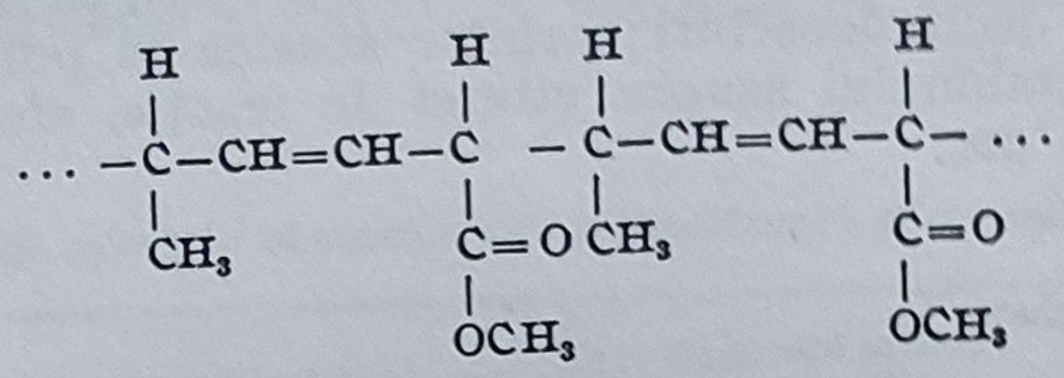
S-a convenit, ca înaintea denumirii fiecărui compus macromolecular cu o anumită regularitate sterică, să se recurgă la prescurtări ca de exemplu:

izotactic = *it*; *sindio* = *st*; *atactic* = *at*; *eritro* = *et*
treo=*tt*; *eritro-di-izotactic* = *eit*; *treo-di-izotactic* = *tit*;
eritro-di-sindiotactic=*est*; *treo-di-sindiotactic*=*tst*.

Astfel notația *eit* $\left[\begin{array}{l}CH_2-CH_2-CH_2-CH_2\\ \quad\quad\quad\

Compusul macromolecular *it*-[*trans* $CH_3CH{=}CHCH(CH_3)]_n$ este *izo-trans*-tactic-poli-(1-metil-but-2-enamer) iar *et*-[*trans* $CH(CH_3)CH{=}CH(CO_2CH_3)]_n$ corespunde lui *eritro-di-izo-trans*-tactic-poli-(1-metoxicarbonil)-(4-metil)-(but-2-enamer) [1474].

Poli-(sorbatul metilic), *trans-eritro-di-izotactic,*



[2—1103]

este un caz tipic de polimer cu trei centre de tacticitate.

2.9.5. POLIMERIZAREA CATIONICĂ

2.9.5.1. Generalităţi

Istoria polimerizării cationice începe în anul 1789 cînd s-a constatat că uleiul de terebentină poate fi rezinificat cu ajutorul acidului sulfuric [1484]. Acesta a fost de altfel şi primul catalizator acid protonic utilizat de A. M. Butlerov şi V. Goriainov [1485] în 1866 pentru polimerizarea stirenului iar în 1873 pentru cea a izobutilenei. De altfel prima polimerizare cationică a stirenului a fost probabil cea realizată cu clorură de staniu în 1839 de către H. de Ville [1486].

W. R. Longworth şi colab. [1487] arată că BF_3 este folosită de peste 100 de ani la polimerizarea cationică a olefinelor ; în 1839 a fost aplicată pentru pinen, în 1853 pentru terebentină şi în 1873 pentru izobutilenă.

W. Cooper [1488] semnalează că izoprenul a fost polimerizat cu HCl înainte de anul 1900, iar cu $AlCl_3$ în 1915.

În ciuda acestei relativ lungi istorii, identificarea ionilor de carbonium ca intermediari în polimerizarea catalizată cu acizi s-a realizat de către F. C. Whitmore [1489] abia acum 37 de ani.

Una dintre cele mai însemnate contribuţii în înţelegerea mecanismului polimerizării cationice a fost şi cea a lui M. Polanyi şi colab. [1490, 1491] şi ea constă în recunoaşterea încă în anul 1946 a rolului cocatalizatorilor protono-donori alături de catalizatorii de tip Friedel-Crafts.

S-a propus iniţial că iniţierea reacţiilor de polimerizare cationică — cu aceşti catalizatori — are loc prin interacţiunea directă dintre halogenură şi olefină, însă C. D. Neniţescu [1492] în 1933 şi V. N. Ipatieff şi A. V. Grosse [1486] în 1936 au găsit că produşii de tip Friedel-

Crafts puri, singuri, sînt inactivi. Polimerizarea cationică diferă de cea anionică în special prin etapa de întrerupere a creşterii macroionilor. În timp ce această etapă lipseşte la majoritatea reacţiilor de polimerizare prin mecanism anionic, în cea cationică întreruperea creşterii decurge uşor printr-un număr de reacţii care inactivează ionii carbonium. Prezenţa contraionului în ambele mecanisme ionice ne asigură că între ele există mai multe asemănări decît deosebiri; printre acestea se pot menţiona alături de influenţa contraionului asupra vitezei de reacţie, efectul dizolvanţilor, cel stereochimic, etc.

2.9.5.1.1. Ionii carbonium

Hunter şi Yohe [1493] au remarcat pentru prima oară faptul că ionii carbonium constituie speciile reactive la polimerizarea olefinelor în prezenţa halogenurilor metalice. Cu toate că descoperirea cocatalizatorilor a demonstrat ulterior că teoria lor nu este aplicabilă în cazul multor sisteme, ea a furnizat totuşi unele baze pentru explicarea reacţiilor în termeni de ioni carbonium. Tabloul teoretic ce a rezultat din descoperirea cocatalizatorilor prezintă polimerizările în întregime în termeni de ioni carbonium ca specii de creştere a lanţului.

Un studiu al literaturii relevă faptul că pînă în anul 1964 existau foarte puţine dovezi în ce priveşte prezenţa ionilor carbonium în cursul polimerizării. Aici este necesar să se facă deosebirea între faptul că o olefină poate forma ion carbonium în prezenţa unui catalizator (H_2SO_4) sau a unui sincatalizator ($SnCl_4 \cdot H_2O$) şi de a demonstra că aceşti ioni sînt prezenţi în cursul polimerizării şi strîns legaţi de aceasta [1494].

Dintre contribuţiile mai recente în problema ionilor sînt de reţinut cele ale lui A. G. Evans şi colab. [1495]: aceştia au arătat că la dimerizarea 1,1-difeniletilenei şi a unora dintre derivaţii săi, în benzen, cu acid tricloracetic, $SnCl_4 + H_2O$, $SnCl_4 + HCl$, soluţiile în care se desfăşoară polimerizarea posedă un spectru de absorbţie ce indică prezenţa ionilor carbonium, deşi unele detalii spectrale n-au fost explicate fără echivoc. De altfel atunci cînd s-a folosit drept sincatalizator $SbCl_3 + HCl$ soluţia sistemului n-a prezentat spectrul caracteristic ionului carbonium şi acesta a apărut numai la cîteva ore după ce s-a atins echilibrul monomer-dimer.

Deşi dintre toţi monomerii, stirenul este cel mai intens studiat, s-au făcut puţine încercări spre a demonstra prezenţa ionilor în sistemele în care are loc polimerizarea sa.

D. C. Pepper [1496] a efectuat studii de conductivitate asupra soluţiilor de clorură stanică în diferiţi solvenţi cu sau fără monomer, cu adaos de apă, folosind sisteme deschise.

C. P. Brown, A. R. Mathieson [1497] constată că la polimerizarea stirenului în nitrometan cu acizii cloracetici, atunci cînd nu s-a adăugat apă, conductivitatea a fost practic nulă deşi viteza de reacţie a fost însemnată; conductivitatea creşte la adaos de apă, însă viteza de poli-

merizare scade. Datele acestor studii nu au furnizat informaţii utile privind participarea ionilor carbonium. Pe de altă parte, D. J. Metz [1498] a realizat măsurători privind pierderile dielectrice ale soluţiilor de tetraclorură de carbon + 1,2-dicloretan în care stirenul şi stilbenul s-au polimerizat cu clorură stanică. Rezultatele sale nu precizează în măsură satisfăcătoare dacă polimerizarea decurge cu participarea ionilor.

Tabela 198

Apariţia coloraţiei în sistemele de polimerizare a stirenului [1499]

Componenţii sistemelor de polimerizare			Observaţii privind apariţia culorii	Măsurători speciale
1. Stiren	$AlCl_3$	CCl_4	N-a fost stabilit timpul	—
2. Stiren	$AlCl_3$	CH_2Cl-CH_2Cl	N-a fost stabilit timpul	—
3. Stiren	$SnCl_4$	CH_2Cl-CH_2Cl	Coloraţia apare după 30 min. Intensă. Prezent α-clorstiren	Un maxim de absorbţie la 410 mμ
4. Stiren	$SnCl_4$	CH_2Cl-CH_2Cl	Lent. Prezent α-clorstiren	Un maxim apare lent la 440 mμ
5. Stiren	$AlCl_3$	—	Adaos de apă; coloraţia apare imediat, intensă.	—

Contribuţii importante au adus D. O. Jordan şi F. E. Treloar [1499]; ei stabilesc că în sistemele prezentate în tabela 198 apare o coloraţie galbenă; această informaţie precum şi alte detalii ar pleda în favoarea prezenţei ionilor carbonium în cursul polimerizării.

Desigur că în această direcţie sînt necesare studii spectroscopice mai de adîncime.

O altă evidenţă a faptului că ionii sînt centrii activi la polimerizare s-a obţinut prin cercetarea conductivităţii soluţiilor catalizatorilor (în special a $AlCl_3$ în clorură de etil cu diferiţi compuşi oxigenaţi); folosirea unor astfel de catalizatori la polimerizarea izobutilenei a permis stabilirea unei corelaţii între conductivitatea soluţiilor şi gradul de polimerizare a produselor formate; s-a arătat totodată de către P. H. Plesch [1500] că numărul de ioni ce participă la polimerizare trebuie să fie mult mai mic decît al celor ce derivă din catalizator. De altfel R. G. W. Norrisch şi colab. [1501] semnalează că cineticile de polimerizare a izobutilenei cu sistemul $SnCl_4 + H_2O$ în clorură de etil sînt dificil de explicat dacă nu se admite formarea polimerului prin intermediul ionilor liberi; într-o altă lucrare P. H. Plesch şi colab. [1502] stabilesc că polimerizarea izobutilenei cu $TiCl_4 \cdot H_2O$ poate fi explicată rezonabil în baza creşterii lanţurilor prin ioni liberi sau perechi ionice.

După aceste rezultate şi altele, se poate admite că formarea poliizobutilenei decurge printr-un mecanism cationic.

Pentru cazul 3-metilbutenei-1 şi monomerilor înrudiţi, reacţia de izomerizare-polimerizare constituie o dovadă demnă de luat în seamă că lanţurile crescătoare au caracter ionic.

În sistemul ciclopentadienă-acid tricloracetic-benzen, s-a dovedit de către A. Wasserman şi colab. [1503] apariţia ionilor în cursul polimerizării, ei derivînd din protonarea legăturilor duble ale polimerului ; aceasta constituie de asemenea o dovadă a participării ionilor carbonium la reacţia de creştere.

Un studiu detaliat al polimerizării N-vinilcarbazolului în tetranitrometan a furnizat o serioasă evidenţă că într-un astfel de sistem creşterea lanţurilor este determinată de ioni carbonium în concentraţie redusă [1504].

Pentru multe sisteme de polimerizare a eterilor ciclici, a formalilor ciclici, a lactonelor şi a altor heterocicli s-au adus în ultimii ani dovezi privind participarea în proces a ionilor oxonium.

Din examinarea exemplelor de mai sus şi a altora se poate afirma că teoria privind polimerizarea prin mecanism cationic a fost larg acceptată şi că ea concordă din multe puncte de vedere cu concepţiile actuale asupra acestui tip de reacţii organice.

În ultimii ani au apărut tendinţe de a se atribui unor procese de polimerizare un mecanism pseudocationic. Astfel D. C. Pepper şi colab. [1505—1509] au arătat că polimerizarea stirenului cu H_2SO_4 şi în special cu $HClO_4$ în dizolvanţi polari, urmează cinetici simple cărora li se atribuie iniţieri rapide şi creşteri lente.

A existat o etapă evidentă în care se reprezenta iniţierea ca datorată unui transfer de proton de la acid la olefină şi creşterea lanţului drept reacţie dintre ionul carbonium rezultat şi monomer. Constantele vitezelor reacţiilor de creştere deduse pe această bază s-au dovedit mult mai mici şi energiile de activare mult mai mari, decît era de aşteptat în general, însă aceasta n-a constituit un impediment în acceptarea lor. De altfel, există alte trăsături ale unor astfel de reacţii care dau mai puternice motive de îndoială. Printre acestea este şi faptul că în soluţie de nitrobenzen, $HClO_4$ nu catalizează polimerizarea şi că în nitroetan reacţia este anormal de lentă şi nu de ordinul 1.

Deoarece determinarea constantelor absolute de viteză constituie una dintre problemele cele mai importante ale polimerizării cationice şi dat fiind faptul că sistemul stiren-acid percloric li s-a părut relativ simplu, A. Gandini şi P. H. Plesch [1510] au reluat studiile spectroscopice privind concentraţia ionilor carbonium, iniţiate de D. C. Pepper şi P. J. Reilly [1505, 1509] ; ei au extins ulterior metoda la sisteme cu alţi monomeri. Cele constatate n-au coincis cu rezultatele la care se aşteptau. O comparare a măsurătorilor spectroscopice şi de conductivitate cu cele de viteză de reacţie într-un calorimetru adiabatic a condus la următoarele concluzii pentru cazul folosirii soluţiilor în diclormetan :

— în cursul polimerizării soluţia posedă o conductivitate mai mică decît cea a soluţiei acidului şi nu s-a constatat nici o absorbţie la lungimile de

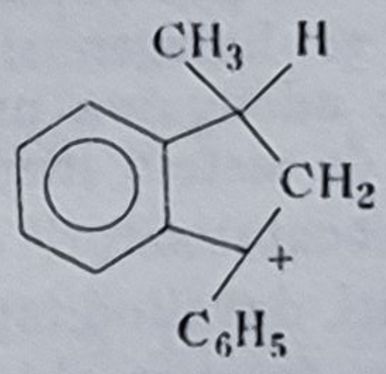
undă de 425 mμ considerată caracteristică pentru ionul stiril sau poli-stiril;

— atunci cînd polimerizarea este aproape completă, conductivitatea şi culoarea (un pic de absorbţie aproape de 425 mμ) apar simultan, cresc la un maxim, după care rămîn constante; adăugarea stirenului, în acest stadiu atrage dispariţia culorii şi reduce conductivitatea la valoarea iniţială, iar polimerizarea se desfăşoară imediat cu o viteză egală cu a primei reacţii. Atunci cînd polimerizarea este pe sfîrşite, absorbţia şi conductivitatea încep să crească din nou;

— apa nu afectează viteza reacţiei, însă împiedică formarea unui echilibru a ionilor carbonium la sfîrşit, astfel că în acest stadiu, dacă $[H_2O] > [HClO_4]$ nici un ion nu-i detectabil pe cale spectroscopică;

— s-au confirmat cineticile propuse de D. C. Pepper şi P. J. Reilly, constanta vitezei de creştere şi energia de activare corespunzătoare în cazul în care, în ambele serii de cercetări s-a ţinut seama de constantele dielectrice ale dizolvanţilor folosiţi;

— s-a dovedit existenţa echilibrului de formare a unui complex ce implică $4C_8H_8$; atunci cînd $[C_8H_8]$ scade sub cea a $4[HClO_4]$, se formează foarte repede ioni; este vorba în special de ionul *I* şi alţii de tip difenilic [1511]:



(I) [2-1104]

Pentru sistemele cu H_2SO_4, de asemenea în mediu de CH_2Cl_2 nu s-au observat ioni carbonium în cursul polimerizării sau în stadiul final.

A. Gandini şi P. H. Plesch [1493] au conchis că în astfel de sisteme centrii activi crescători nu-s de natură ionică. Deoarece aceştia sînt însă foarte polari şi au multe comportări asemănătoare ionilor, ei au considerat astfel de mecanisme ca fiind pseudo-cationice. Este de menţionat că iniţial cînd autorii au emis ipoteza posibilităţii existenţei unui astfel de mecanism, el a fost pus sub semnul întrebării.

Susţinătorii mecanismului pseudo-cationic socotesc că singurul produs, rezonabil, neionic ce se poate forma între o olefină şi un acid este un ester şi de aceea consideră că acesta este specia activă în astfel de polimerizări [1512].

Descoperirea polimerizării pseudo-cationice a determinat revizuirea unor rezultate în acest domeniu. După multe aspecte situaţia este similară cu cea creată în urmă cu circa 20 ani prin descoperirea cocatalizatorilor; deosebirea constă în faptul că după anul 1940 existau doar puţine cercetări în această direcţie în timp ce astăzi avem la dispoziţie un material vast ce cuprinde mulţi monomeri şi sisteme de catalizatori ce necesită a fi examinaţi.

2.9.5.2. Mecanismul catalizei. Funcţia catalizatorului

Capacitatea monomerului de a polimeriza prin mecanism cationic depinde de aciditatea catalizatorului folosit, de bazicitatea compusului organic, de capacitatea sa de adiţie la centrii activi. Pot fi folosiţi drept catalizatori: acizii Lewis ($AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$, $SbCl_3$, $BiCl_3$, BF_3, BCl_3GaCl_3, $BeCl_2$, $ZnCl_2$, $CaCl_2$, $TiCl_4$, $SnBr_4$, $SnCl_4$, $ZrCl_4$, WCl_6, $SbCl_5$), acizii Brönsted (H_2SO_4, $HClO_4$, HF, HCl, HBr, Cl_3CCOOH, F_3CCOOH, etc.); C_6H_5COOH, $H_2N(CH_2)_2COOH$; compuşi organo-metalici parţial hidrolizaţi [$(AlR_3 + H_2O) \rightarrow R_2Al{-}O{-}AlR_2$], $(C_2H_5)_3SbCl_6$, unele elemente ca de exemplu iodul, catalizatori modificaţi ($C_2H_5AlCl_2 + H_2NRCOOH$), trifenilmetilperclorat, perclorat de benzoil şi tetrafloroborat de acetil (CH_3COBF_4), etc.

Toţi aceşti catalizatori sînt de natură electrofilă şi se folosesc la polimerizarea cationică a monomerilor cu structură liniară sau ciclică [1513]. Catalizatorii produc în timpul procesului de polimerizare şi alte reacţii ca ciclizări şi reticulări în special în cazul dienelor; la polimerizarea acestora legătura dublă concurează cu monomerul la adiţia centrului activ.

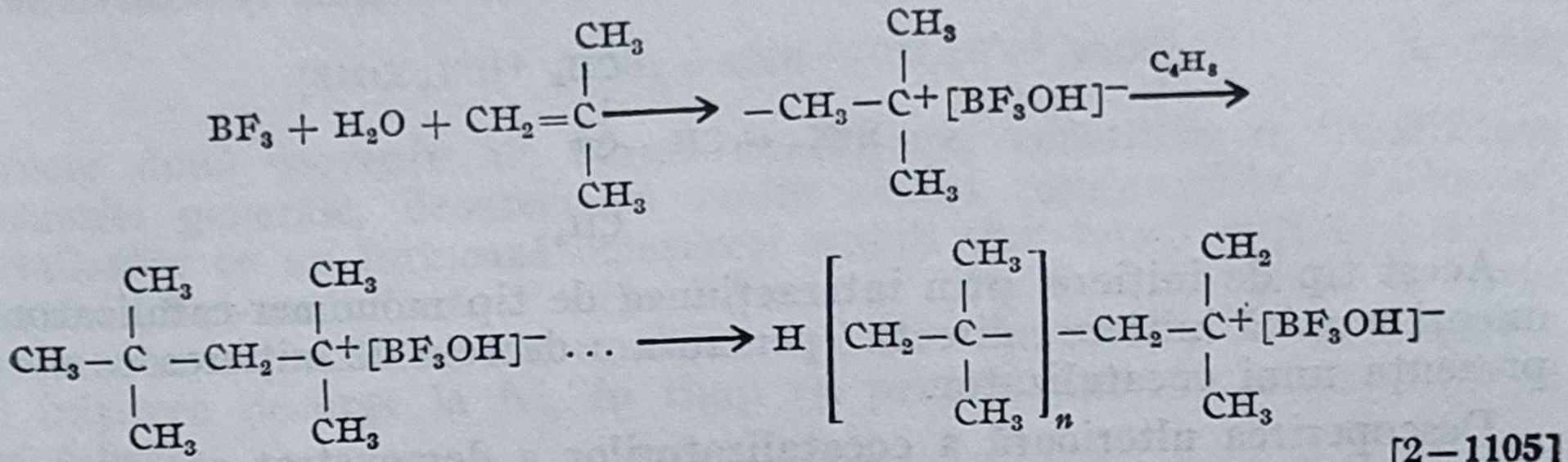
Date experimentale au demonstrat că se pot obţine în diferiţi dizolvanţi amestecuri constituite din monomeri şi halogenuri metalice fără să se producă vreo reacţie de polimerizare; adăugarea unei a 3-a componente denumite „cocatalizator" la un astfel de sistem inert, îl poate transforma într-un sistem reactiv. Termenul de „cocatalizator" este mai propriu decît cel de „promotor" utilizat în unele lucrări, dat fiind faptul că ultimul măreşte viteza sau randamentul unei reacţii ce decurge chiar în lipsa sa. De aici derivă deosebirea esenţială dintre cocatalizator şi promotor. S-a constatat că la polimerizarea cationică a tetrahidrofuranului, cantităţi mici de epoxizi sau epiclorhidrină acţionează ca promotori [1514].

Legat de acest al 3-lea component al polimerizării cationice se impun lămurite următoarele două aspecte: care este funcţia unui cocatalizator şi dacă el este necesar în orice sistem.

Înainte de descoperirea reacţiilor pseudocationice se putea spune că funcţia cocatalizatorului este de a furniza cationii necesari iniţierii procesului de polimerizare [1514]. Acest lucru fiind real în polimerizările cationice adevărate, este discutabil în reacţiile pseudocationice.

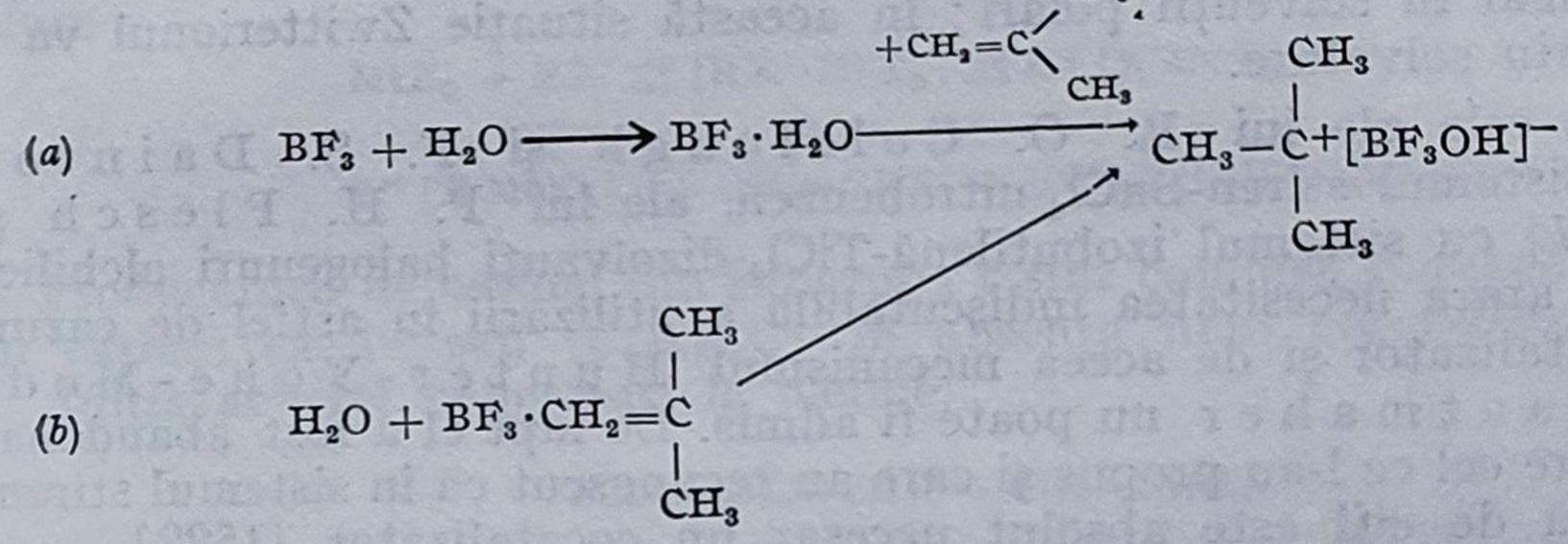
Întreaga problemă a cocatalizatorului, chiar pentru polimerizarea cationică adevărată este complexă atît din punct de vedere al concepţiei cît şi din cel al experimentului. Astfel, A. G. Evans şi G. W. Meadows [1179] au arătat că izobutilena purificată şi BF_3 nu reacţionează; adaosul de apă la un astfel de sistem determină polimerizarea monomerului. Este cunoscut faptul că BF_3 reacţionează cu apa pentru a forma un monohidrat

cu caracter puternic acid şi pe de altă parte se ştie că, cu ajutorul acizilor puternici izobutilena poate fi polimerizată:



[2—1105]

Actualmente se discută posibilitatea formării complexului monomer-catalizator-cocatalizator; mecanismele cele mai simple şi probabile sînt:



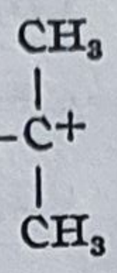
[2—1106]

Reacţii analoage propun D. P. N. Satchell [1515] ca şi S. Okamura şi colab. [1516, 1517]. De altfel această schemă extrem de simplă de formare a complexului amintit aparţine lui A. M. Eastham şi colab. [1518] care au realizat în acest domeniu lucrări de extremă importanţă. Ei au studiat izomerizarea *cis* şi *trans*-2-butenei şi 1-butenei ca şi polimerizarea propilenei şi a butenelor cu BF_3, folosind drept cocatalizatori metanol sau acid acetic.

Este cazul să se sublinieze o deosebire fundamentală între polimerizarea cationică şi cea anionică (inclusiv cele cu sisteme catalitice Ziegler-Natta); în ultima, urmele de apă inactivează o cantitate echivalentă de catalizator în timp ce în prima apa constituie un adevărat cocatalizator, verificat în cazul halogenurilor metalice; în exces ea poate micşora însă viteza de reacţie prin formarea unor hidraţi care din punct de vedere catalitic sînt inactivi. Apa sau produsele sale de reacţie cu halogenura acţionează în foarte multe sisteme ca întrerupători eficienţi de lanţ, reducînd astfel masa moleculară a polimerului. De subliniat faptul că „întreruperea" constituie una dintre trăsăturile caracteristice polimerizării cationice.

Mecanismul Hunter-Yohé şi Medvedev-Gantmaher, cunoscut ca una din primele teorii în domeniul polimerizării cationice [1493] s-a bazat pe supoziţia că halogenura formează cu monomerul un

complex destul de polar ca să poată fi considerat un Zwitterion ; conform mecanismului propus, polimerizarea ar decurge prin capătul pozitiv al complexului :



Acest tip de iniţiere, prin interacţiunea de tip monomer-catalizator este uneori numită iniţiere „directă" pentru a o deosebi de iniţierea ce necesită prezenţa unui cocatalizator.

Descoperirea ulterioară a cocatalizatorilor a demonstrat că mecanismul propus este inaplicabil din considerente teoretice pentru foarte multe sisteme [1519].

A. R. Gantmaher şi S. S. Medvedev [1520] au reluat recent mecanismul Hunter-Yohé, precizînd că realizarea sa este posibilă numai în solvenţii polari ; în această situaţie Zwitterionul va fi stabilizat prin solvatare.

Studii ca cele ale lui R. O. Colclough şi F. S. Dainton [1521] cu sistemul stiren-$SnCl_4$-nitrobenzen, ale lui P. H. Plesch şi colab. [1487] cu sistemul izobutilenă-$TiCl_4$-dizolvanţi halogenuri alchilice ca şi altele arată necesitatea indiscutabilă a utilizării în astfel de cazuri a unui cocatalizator şi de aceea mecanismul Hunter-Yohé-Medvedev-Gantmaher nu poate fi admis. De fapt el a fost abandonat chiar de către cei ce l-au propus şi care au recunoscut că în sistemul stiren-$SnCl_4$-clorură de etil este absolut necesar un cocatalizator [1522].

2.9.5.3. Iniţierea. Cazul monomerilor olefinici

Se obişnuieşte să se grupeze iniţiatorii polimerizării cationice astfel :
— acizii Lewis (MtXn) ;
— acizii Brönsted (acizi protonici clasici) ;
— alţi compuşi capabili de a genera cationi activi.

D. C. Pepper [1523] sistematizează astfel aceşti iniţiatori :

a) BF_3, $AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnBr_4$, $SbCl_3$, $BiCl_3$;
b) HCl, H_2SO_4, $HClO_4$, Cl_3CCOOH ;

c) alţi generatori de cationi : t-C_4H_9—ClO_4, I_2, $(C_6H_5)_3CCl$, radiaţii ionizante.

Acizii Lewis singuri nu sînt iniţiatori activi ; o bază Lewis (SH) conţinînd proton şi capabilă de a coordina acidul, adăugată la acesta, permite formarea unui complex acid protonic :

$$MtX_n + SH \rightleftarrows [SMtX_n]^- H^+ \qquad [2-1107]$$

Baza Lewis îndeplineşte aici funcţia cocatalizatorului, furnizînd protonul necesar iniţierii reacţiei de polimerizare:

$$[SMtX_n]^-H^+ + CH_2 = CHR \rightarrow CH_3CHR^+[SMtX_n]^- \qquad [2-1108]$$

Aceste două secvenţe ale etapei de iniţiere, constituie o simplificare a situaţiei generale, deoarece în multe cazuri combinaţiile catalizator-cocatalizator ce nu formează complecşi stabili sînt totuşi iniţiatori destul de activi. Mai mult încă P. H. Plesch [1484] a arătat că în cazul unor monomeri, utilizînd fie un acid Lewis puternic, fie un complex acid iniţierea decurge la fel, în timp ce pentru alţii are loc în mod cu totul diferit.

Nu este obligator pentru cocatalizatori de tipul bazelor Lewis să constitue compuşi ce conţin proton, în schimb însă halogen-alchilii sînt cocatalizatori eficienţi datorită faptului că complexează acizii Lewis, iar complecşii formaţi sînt capabili să genereze iniţiatori de tip ion-carboniu:

$$MtX_n + RX' \rightleftarrows [RX' \cdot MtX_n] \rightleftarrows R^+[X'MtX_n]^- \qquad [2-1109]$$

$$R^+[X'MtX_n]^- + CH_2=CHR' \rightarrow RCH_2\overset{+}{C}HR'[X'MtX_n]^-$$

Producătorii de cationi din subgrupa *c* sînt compuşi capabili de disociere în cationi ca I^+ sau $(C_6H_5)_3C^+$ în absenţa unui cocatalizator.

Adiţia acizilor halogenaţi la olefine,

$$HX + CH_2=CHR \rightarrow CH_3-CHRX \qquad [2-1110]$$

ca şi hidratarea catalizată cu acizi a acestora constituie reacţiile de bază în iniţierea polimerizării cationice cu acizii protonici [1488].

În general, în aceste situaţii are loc o coordinare rapidă a unui proton cu electronii π ai legăturii duble şi formarea unui complex π, considerat de către R. H. Boyd şi colab. [1524], mai posibil un intermediar nestabil decît o stare de tranziţie:

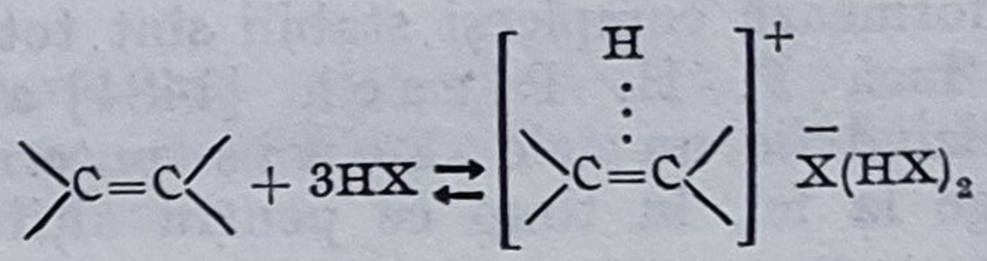
$$>C=C< + HX \overset{\text{repede}}{\rightleftarrows} \left[\begin{matrix} H \\ \vdots \\ >C=C< \end{matrix} \right]^+ X^- \qquad [2-1111]$$

$$\left[\begin{matrix} H \\ \vdots \\ >C=C< \end{matrix} \right]^+ X^- \overset{\text{lent}}{\rightleftarrows} \left[\begin{matrix} H \\ | \\ >C=\overset{|}{\underset{|}{C}}+ \end{matrix} \right] X^-$$

Datele cinetice arată că cea de a doua etapă a acestei adiţii este lentă şi implică o rearanjare intramoleculară a complexului π pentru a forma un ion carbonium, socotit de către R. H. Boyd şi colab. [1525] ca fiind un complex σ.

Cineticile de adiţie a acizilor halogenaţi la olefine, în solvenţi nepolari sînt destul de complicate, în special în ceea ce priveşte dependenţa de

concentrației, în particular de cea a acidului. Astfel datele lui F. R. Mayo și colab. [1526, 1527] arată că adiția HCl la izobutilenă și a HBr la propilenă este de ordin 1 în raport cu olefina și de ordin aproximativ 3 în ce privește acidul. Acest ordin ridicat este atribuit asocierii prin legături de hidrogen a mai multor molecule HX cu anionul format prin ionizarea acidului într-un solvent fără legături de hidrogen [1528]:



[2—1112]

Obținerea unor astfel de asociații în polimerizarea cationică este analoagă cu cele ce se petrec în polimerizarea anionică în care, contraionii cationici complexează inițiatorul organometalic.

Ca și în polimerizarea anionică, aici asocierea inițiatorilor ionici cu grupele finale ionice ale particulelor crescătoare joacă un rol important pentru etapele de inițiere, creștere și întrerupere.

Cei mai însemnați factori care determină viteza și modul de desfășurare a unei reacții de adiție sînt:

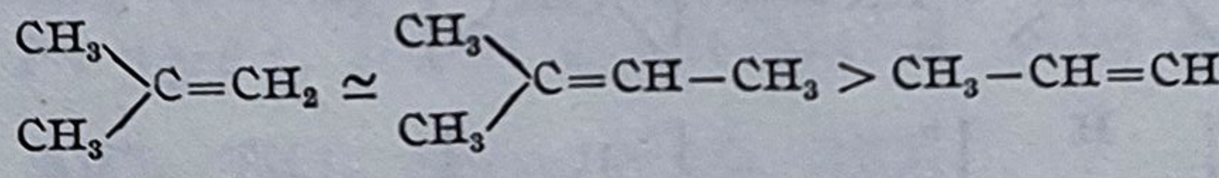
— structura olefinei,
— aciditatea.

Transformarea intramoleculară a complexului π într-un complex σ, în faza în care controlul vitezei de reacție este posibil, decurge în direcția formării ionului carbonium cel mai stabil. Pentru alchene, stabilizarea ionilor carbonium este legată de efectele inductive sau de hiperconjugare ale grupelor alchilice; ordinea stabilităților termodinamice ale ionilor carbonium este,

terțiar > secundar > primar,

cu alte cuvinte invers ca în cazul carbanionilor.

Acești factori stabilizanți afectează de asemenea viteza reacțiilor de adiție catalizate de acizi, astfel încît conform datelor lui J. Hine [1529], ușurința adiției în seria alchenelor este:



[2—1113]

Pentru dienele conjugate sau feniletilene protonarea este în favoarea formării ionilor carbonium stabilizați (prin rezonanță), alilici sau benzilici.

J. Hine [1529] a stabilit totodată că în formarea complecșilor π, reactivitatea acizilor halogenați față de olefine crește cu scăderea acidității lor, astfel:

HF < HCl < HBr < HI

Este de așteptat ca această ordine să se păstreze și în ceea ce privește capacitatea acestor acizi de a iniția reacția de polimerizare cationică.

Printre acizii protonici folosiţi frecvent în reacţiile de polimerizare cationică se numără : H_2SO_4, HCl, HBr, HF, $HClO_4$, HNO_3, H_3PO_4, CH_3COOH, CCl_3COOH.

Deşi H_2SO_4 este cel mai vechi şi cel mai utilizat totuşi foarte puţine lucrări s-au ocupat de el ca iniţiator al polimerizării cationice [1530, 1531].

D. C. Pepper [1484] şi Y. Tsuda [1532] au arătat că HCl, HBr ca şi H_2SO_4 sînt capabili să polimerizeze stirenul la temperaturi scăzute cu formarea unui polistiren cu masă moleculară ridicată, însă HBr nu iniţiază polimerizarea izobutilenei în aceleaşi condiţii în timp ce conform datelor lui P. H. Plesch [1533] ceilalţi doi o realizează. În cazul stirenului, la creşterea concentraţiei acidului, creşte conversia dar scade masa moleculară a polimerului. În cel al izobutilenei, acizii protonici furnizează întotdeauna polimeri cu o masă moleculară relativ mică în comparaţie cu produsele formate cu complecşii acizi [1488].

Y. Tsuda [1532] discută importanţa solventului în cazul iniţierii cu acizi ; astfel de exemplu HCl şi H_2SO_4 iniţiază polimerizarea stirenului în CH_2Cl_2, dar nu şi în toluen. O explicaţie posibilă pentru o astfel de comportare este aceea că H electropozitiv în CH_2Cl_2 este capabil de a stabiliza un ion $\bar{Cl}$ sau $\bar{HSO_4}$ prin legături de hidrogen, în timp ce atomii de hidrogen din toluen nu-s capabili să acţioneze într-un asemenea mod.

Este cunoscut faptul că în mulţi solvenţi nepolari, HCl va face o simplă adiţie la olefine mai degrabă decît să iniţieze polimerizarea acestora. C. P. Brown şi A. R. Mathieson [1534] demonstrează că în mod asemănător acidul tricloracetic este capabil să iniţieze polimerizarea unor olefine, în timp ce, în prezenţa altora, are loc numai un proces de adiţie.

În CH_2Cl_2, H_2SO_4 este un iniţiator mai activ decît HCl, probabil fiind mai puternic decît acesta în mediul unor dizolvanţi neapoşi.

În solvenţi protici, capabili de a forma punţi de H, cu ambii acizi, iniţierea este mai rapidă decît creşterea lanţului în unele polimerizări cationice ; ea decurge aproape instantaneu şi cantitativ.

D. C. Pepper [1535] a stabilit că acidul percloric este un iniţiator extrem de efectiv în cazul stirenului, iar iniţierea acestuia este atît de rapidă încît viteza de reacţie nu poate fi determinată. Într-o altă lucrare D. C. Pepper [1531] constată că, concentraţia în macroioni crescători este egală cu cea a acidului protonic puternic, prezent în sistem la începutul reacţiei de polimerizare.

Folosirea acizilor Lewis pentru a genera ioni carbonium datează de aproape 8 decenii ; ei permit realizarea unor reacţii de substituţie şi rearanjări în compuşi alifatici şi aromatici în condiţii Friedel-Crafts ; după cum se subliniază însă în lucrări recente [1536, 1492], unele aspecte teoretice ale activităţii lor catalitice nu sînt încă complet lămurite.

Marea majoritate a acizilor Lewis folosiţi drept catalizatori Friedel-Crafts sînt halogenuri ale metalelor grupei a III-a şi a celor de tranziţie *d* din sistemul periodic al elementelor. G. A. Olah [1536] subliniază că cel mai frecvent se folosesc : $AlCl_3$, $CdCl_3$, $ZnCl_2$, BF_3, BCl_3, BBr_3, $GaCl_3$, $TiCl_4$, $TiBr_4$, $ZrCl_4$, $SnCl_4$, $SnBr_4$, $SbCl_5$, $SbCl_3$, $FeCl_3$,

UCl_4. Toţi aceşti acizi Lewis au fost studiaţi drept catalizatori de polimerizare.

Cu rare excepţii, halogenurile metalice pure, anhidre, sînt inactive şi în acest caz sînt necesari cocatalizatori ca apa, acizi protonici şi halogenurile alchilice, pentru a-i activa. Aceasta se produce prin interacţiunea MtX_n cu cocatalizatorul şi formarea de specii stabile capabile să elibereze proton (sau ion carbonium) care la rîndul său iniţiază reacţiile de polimerizare

$$MtX_n + HX' \rightleftharpoons [X'MtX_n]^-H^+$$

Este de notat faptul că în foarte multe cazuri astfel de intermediari n-au fost izolaţi şi nici măcar identificaţi. Astfel R. M. Roberts [1492] arată că deşi compusul $H[AlCl_3OH]$ este considerat o specie activă, nu s-a evidenţiat încă formarea vreunei combinaţii între $AlCl_3$ şi HX.

Privitor la mecanismul de acţiune al unui astfel de sistem, s-a sugerat că halogenura formează cu olefinele un complex π care, cu cocatalizatorul acid halogenat realizează ionul carbonium:

$$CH_2{=}CHR + AlX_3 \rightleftarrows \overset{\displaystyle AlX_3}{\overset{\vdots}{CH_2{=}CHR}} \qquad [2-1114]$$

$$\overset{\displaystyle AlX_3}{\overset{\vdots}{CH_2{=}CHR}} + HX \rightleftarrows CH_3{-}CHR[AlX_4]^-$$

J. P. Kennedy şi A. W. Langer [1537] arată posibilitatea formării unor astfel de complecşi în numeroase cazuri, ca de exemplu, izobutilenă-$TiCl_4$, butenă-2-BF_3, propilenă-$AlBr_3$, stiren-$SnCl_4$, etc.

B. E. Douglas [1538] constată că halogenurile de Pt sînt cele mai active în formarea de complecşi π cu acizii Lewis; studiind stabilitatea complecşilor de tip olefină-$PtCl_2$, rezultă că ea descreşte în următorul şir: etilenă > stiren > inden > ciclohexen > 1,1-difeniletilenă > α-metil-stiren.

Spre deosebire de compuşii menţionaţi, se cunosc combinaţii ca $ROH \cdot AlX_3$, $ROH \cdot BF_3$ ($2ROH \cdot BF_3$ poate fi distilat în vid), $R_2O \cdot AlX_3$, $R_2O \cdot BF_3$, $RCOX \cdot AlX_3$, $RCOF \cdot BF_3$ şi altele înrudite ce au fost izolate ca entităţi stabile în condiţii anhidre.

G. A. Olah şi colab. [1539], introducînd BF_3 într-un amestec echimolecular heterogen de α-olefină şi HF, observă că halogenura este puternic absorbită pentru a forma un complex (1 : 1 : 1) echimolecular:

$$CH_2{=}CHR + HF + BF_3 \rightarrow [\overset{+}{R}CHCH_3][BF_4]^- \qquad [2-1115]$$

Autorii [1540, 1541] specifică că atunci cînd compusul nesaturat este un alchilbenzen, complexul intermediar poate fi izolat în formă cristalină.

Prin spectre RMN, G. A. Olah [1536] a demonstrat existenţa stabilă a multor complecşi ion-carbonium, a compuşilor aromatici, dintre care majoritatea au probabil o structură de „complex σ".

J. F. Cotter şi A. G. Evans [1542] au stabilit că activităţile diferiţilor acizi Lewis, la ionizarea clorurii de *p*-tolildifenilmetil, corespund ordinei din şirul:

$$SbCl_5 > FeCl_3 > SnCl_4 > BiCl_3 > HgCl_2 > SbCl_3. \qquad [2-1116]$$

Asemănător se poate stabili seria activităţii cocatalizatorlior, care probabil este unică pentru fiecare catalizator.

Astfel, D. N. P. Satchell [1515] constată că în reacţiile de schimb de proton a compuşilor aromatici în prezenţa catalizatorului $SnCl_4$ activitatea cocatalizatorilor descreşte astfel:

$$HCl > H_2O > CH_3COOH > ClCH_2COOH > Cl_2CHCOOH > CF_2COOH.$$

În această serie (nu obligator însă în toate seriile de acest gen) factorul dominant este densitatea electronică a ionului ce complexează cu acidul Lewis şi nu aciditatea cocatalizatorului.

Sistemele de halogenuri metalice-cocatalizator, experimentate la polimerizarea cationinică a olefinelor reflectă o activitate foarte diferită. Astfel, HCl este un cocatalizator eficient la polimerizarea etilenei cu $AlCl_3$, în timp ce inhibă în prezenţa $SnCl_4 \cdot H_2O$ polimerizarea stirenului şi nu are nici un efect în cazul polimerizării izobutilenei sau diizobutilenei cu $TiCl_4$ respectiv BF_3 [1486, 1521]. Asemănător, acidul acetic şi *t*-butanolul sînt cocatalizatori eficienţi cu BF_3 la polimerizarea izobutilenei însă sînt inhibitori în prezenţa $TiCl_4$ [1486]; în schimb, H_2SO_4 şi Cl_3CCOOH s-au dovedit cocatalizatori efectivi pentru această ultimă reacţie.

M. Imoto şi S. Aoki [1543, 1544] au demonstrat că complexul de BF_3 eterată este activ la polimerizarea stirenului, în timp ce $BF_3 \cdot THF$ nu poate iniţia această reacţie; THF ce inhibă activitatea $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ catalizează polimerizarea stirenului. Complecşii BF_3 cu ambii eteri s-au dovedit în schimb catalizatori foarte activi în polimerizarea cationică a *n*-butil-vinil-eterului.

Activitatea unui sistem MtXn-cocatalizator este puternic determinată atît de natura monomerului cît şi de cea a dizolvantului. Astfel halogenurile alchilice s-au dovedit cocatalizatori efectivi alături de $SnCl_4$ la polimerizarea stirenului în nitrobenzen sau 1,2-dicloretan, însă nu şi în CCl_4 [1521]. În acelaşi timp, halogenurile alchilice nu sînt active la polimerizarea stirenului sau a izobutilenei [1487] în 1,2-dicloretan şi clorură de etil, în prezenţa $TiCl_4$ şi de asemenea nu permit polimerizarea izobutilenei cu $SnCl_4$ în clorură de etil [1501].

Influenţa solvenţilor asupra activităţii sistemelor catalizator-cocatalizator în iniţierea polimerizării cationice poate fi atribuită efectelor specifice de solvatare. Legat de acest fapt A. R. Mathieson [1545] a remarcat că dizolvanţi relativ polari ca nitrobenzenul şi 1,2-dicloretanul pot stabiliza formarea perechilor ionice a unor sisteme de iniţiatori şi permit disocierea unor astfel de perechi făcînd imposibilă iniţierea.

Z. Zlamal şi A. Kazda [1546] subliniază importanţa unor cara-c teristici neelectrostatice ale dizolvanţilor ca bazicitatea, polaritatea, polari-

zabilitatea, capacitatea de solvatare a perechilor ionice. P. E. M. Allen și P. H. Plesch [1547] arată pe de altă parte că vitezele reacțiilor de polimerizare cationică cresc aproximativ exponențial cu gradul de polimerizare al macromoleculelor formate și aproape liniar cu constanta dielectrică a mediului de reacție.

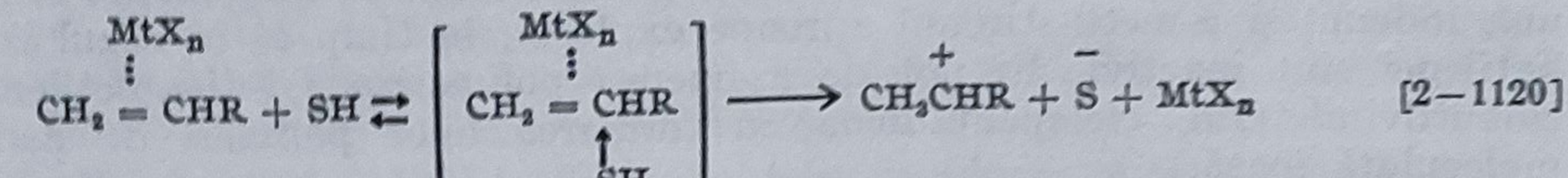
Prezența unor fragmente de cocatalizator, un proton sau un radical alchilic, depinzînd de natura bazei Lewis, în polimer, demonstrează veridicitatea mecanismului de inițiere indicat mai sus. Astfel, folosind cocatalizator D_2O sau DCl, se obține polimer cu atomi de D. Spectrele IR au dovedit prezența grupelor trifenil-metil în poli-(octilvinil eterul) format cu ioni carbonium generați din clorura trifenilmetilică [1486].

În cazul halogenurilor alchilice, dacă acestea sînt capabile să formeze un ion carbonium stabil (de ex. halogenura trifenil-metilică) inițierea are loc mult mai repede prin simpla adiție a ionului carbonium la monomer. De altfel, G. A. Russel [1548] a arătat că unele sisteme acid Lewis-halogenură alchilică — ce nu ionizează ușor — sînt catalizatori activi și în acest caz inițierea poate implica o adiție electrofilă la molecula de monomer.

$$CH_2=CHR + R'CH_2X' : MtX_n \rightleftarrows \left[\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ RCH \end{matrix} \cdots \begin{matrix} H & H \\ \diagdown & \diagup \\ C \\ | \\ R' \end{matrix} \cdots X'MtX_n \right] \longrightarrow$$

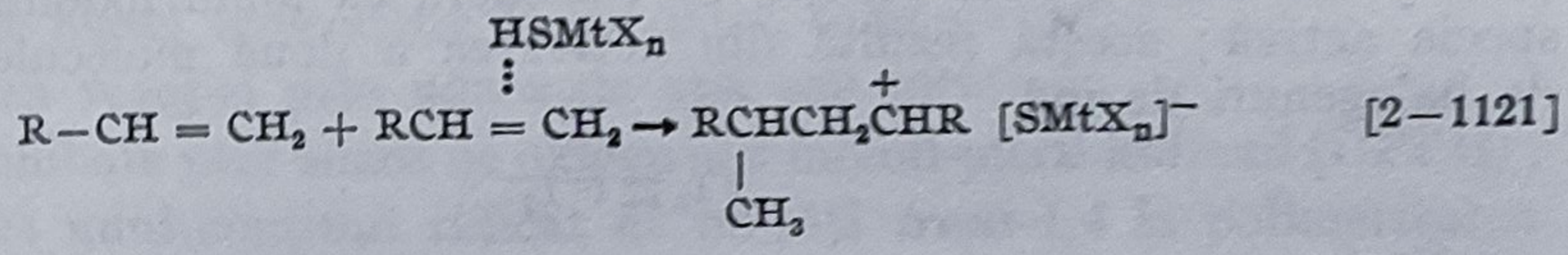
$$R'CH_2-CH_2-\overset{+}{C}H[X'MtXn]^- \qquad [2-1117]$$
$$\quad\quad\quad

— atacul cocatalizatorului (SH) asupra monomerului coordinat:



[2—1120]

— atacul unei alte molecule de monomer asupra monomerului coordinat; rezultă în această situaţie un ion carbonium dimer:



[2—1121]

Există relativ puţine informaţii privind compararea reactivităţilor diferitelor sisteme halogenură metalică-cocatalizator-monomer, în etapa de iniţiere; fără îndoială că factorii de reacţie ca natura dizolvantului şi temperatura vor complica considerabil interpretarea unor astfel de date.

Pentru polimerizarea izobutilenei la temperaturi scăzute, cu apă drept cocatalizator, R. Simha şi L. A. Wall [1551] au stabilit următorul şir:

$$BF_3 > AlBr_3 > TiCl_4 > TiBr_4 > BBr_3 > SnCl_4$$

D. C. Pepper [1535] dă pentru stiren în amestec de 1,2-dicloretan şi benzen, următoarea ordine a activităţilor:

$$TiCl_4 > SnCl_4 > FeCl_3 > BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2,$$

iar în CCl_4 ea este:

$$SbCl_5 > SnCl_4 > BCl_3.$$

În ce priveşte ordinea activităţilor cocatalizatorilor la polimerizarea izobutilenei cu $SnCl_4$, ea este [1484]:

$$Cl_3CCOOH > ClCH_2COOH > CH_3COOH > C_2H_5NO_2 > CH_3NO_2 > C_6H_5OH > H_2O$$

2.9.5.4. Alţi iniţiatori. Radiaţiile ionizante

Cei mai importanţi iniţiatori ai polimerizării cationice sînt acizii protonici şi sistemele MXn + cocatalizator discutate. Mulţi dintre aceştia pot fi socotiţi drept catalizatori, mai degrabă decît iniţiatori, deoarece ei pot fi regeneraţi în etapa de întrerupere; există însă şi o a 3-a categorie de iniţiatori, ce include acil şi alchil-perclorați, acil şi alchil tetrafloroboraţii, halogenurile de triifenilmetil şi de tropilium [1552]. În această categorie intră iodul şi radiaţiile ionizante.

W. R. Longworth şi P. H. Plesch [1553] au demonstrat că perclorații de acetil, benzoil şi *t*-butil polimerizează în nitrometan stirenul, indenul şi α-metil-stirenul aproape explosiv, în timp ce în cazul izobutilenei sînt inactivi. Ei pot de asemenea polimeriza 1,1-difeniletilena, izobutilvinileterul, ciclopentadiena, cu formarea unor polimeri de masă moleculară joasă.

Iodul este activ în polimerizarea eterilor vinilici [1554], a stirenului [1555, 1556] şi *p*-metoxistirenului [1557] ca şi la dimerizarea 1,1-difeniletilenei [1558]. În cazul eterilor vinilici sînt de asemenea activi ICl şi IBr [1559]. În toate aceste reacţii, se consideră că ionul iodonium (I^+) este specia activă; acesta rezultă din activarea a două molecule de iod sau de halogenuri de iod

$$2\,I_2 \rightleftarrows I^+I_3^- \qquad [2-1122]$$

Iniţierea se produce prin adiţia acestor specii la olefină pentru a da un ion carbonium. Este cunoscut că iodul formează un complex Π stabil cu multe olefine, cu stirenul cu eterul vinilic, etc:

$$RCH=CH_2 + I^+I_3^- \longrightarrow \overset{+}{R}CHCH_2I\cdot I_3^- \qquad [2-1123]$$

Radiaţiile ionizante pot fi folosite în scopul iniţierii reacţiei de polimerizare a olefinelor care, în cazul unor monomeri, în condiţii determinate sînt apreciate de S. Okamura şi colab. [1560] ca decurgînd printr-un mecanism cationic.

Plecînd de la hidrocarburi, radiaţiile ionizante pot produce ioni activi carbonium, printr-un proces în două trepte implicînd ionizarea sau expulsia de electron,

$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow [C_nH_{2n+2}]^{+}_{\cdot} + e \qquad [2-1124]$$

urmată de fragmentarea ion-radicalului format într-un radical liber şi un ion carbonium [1561]:

$$[C_nH_{2n+2}]^{+}_{\cdot} \longrightarrow [C_mH_{2m+1}]^+ + [C_{n-m}H_{2(n-m)+1}]\cdot \qquad [2-1125]$$

Astfel iradierea *n*-butanului produce cationi alilici şi radicali liberi metilici, în timp ce iradierea 2,2-dimetilbutanului, produce cationi *t*-butilici şi radicali liberi etilici:

$$[(CH_3)_3CCH_2CH_3]^{+}_{\cdot} \rightarrow (CH_3)_3C^+ + CH_3CH_2\cdot \qquad [2-1126]$$

În prezenţa olefinelor, ionii carbonium formaţi, pot iniţia polimerizarea cationică [1551]. Iniţierea se realizează şi prin radicali liberi, însă condiţiile se pot astfel alege încît să favorizeze desfăşurarea polimerizării printr-un mecanism cationic; în particular aceasta este posibil alegînd dizolvantul şi temperatura, respectiv inducerea dispariţiei radicalilor pe calea recombinării sau disproporţionării.

C. David şi colab. [1562] ca şi alţi cercetători [1563, 1564] au constatat că radiopolimerizarea cationică poate fi în mare măsură uşurată

prin introducerea unor adaosuri capabile să reţină electronul liber generat prin iradiere D. O. Geyner [1565] presupune că prezenţa acestor electroni captaţi în amestecul de reacţie, reduce în măsură însemnată viteza de întrerupere a lanţului cinetic prin recombinare. Drept astfel de adaosuri pot servi ZnO, sticla, silicagelul şi altele.

R. W. Lenz [1486] subliniază o serie de dovezi ce atestă desfăşurarea prin mecanism cationic a reacţiilor de iniţiere şi creştere a lanţului la polimerizarea indusă prin radiaţii, ca de exemplu:

— energia de activare globală, negativă;

— creşterea masei moleculare la scăderea temperaturii;

— întîrzierea reacţiei prin adaos de apă sau piridină;

— nici-o inhibare prin adaos de oxigen sau difenil-picril-hidrazil (DPPH);

— realizarea unui conţinut ridicat de unităţi *trans*-1,4 la polimerizarea butadienei şi izoprenului;

— obţinerea unor procente ridicate de stiren în copolimerii stiren-metacrilat de metil;

— monomeri ca izobutilenă, β-pinen, α-metilstiren ce nu-s susceptibili de polimerizare prin radicali, sînt uşor polimerizabili cu radiaţii de mare energie; acest fapt indică existenţa în aceste condiţii a unui proces ce decurge ionic.

2.9.5.5. Creşterea lanţului

Mecanismul creşterii lanţului şi valoarea constantei vitezei de creştere sînt determinate în principal de: structura monomerului (ce include efectele de rezonanţă, sterice şi cele polare), tipul de contraion, natura dizolvantului (polaritatea şi capacitatea de a lega protonul), temperatura. Prin mecanismul cationic polimerizează monomerii ce conţin substituenţi capabili de a stabiliza o sarcină pozitivă formală şi de aceea aproape toţi monomerii olefinici au valori e negative, în cadrul schemei $Q - e$.

Natura contraionului şi a dizolvantului influenţează un număr de caracteristici ale polimerizării cationice, ce includ extinderea ionizării sau a disocierii grupelor finale ionice, existenţa şi extinderea asocierii unor grupe finale, asocierea grupelor finale cu catalizatorul ca şi preechilibrul complexării monomerului cu contraionul în etapa de creştere.

2.9.5.5.1. Influenţa structurii monomerului

S. Okamura şi colab. [1566] au determinat valorile absolute ale constantei vitezei reacţiei de creştere (k_2) pentru diferiţi monomeri în condiţii identice de reacţie; rezultatele sînt prezentate în tabela 199.

Tabela 199

Constantele vitezelor de creştere pentru monomeri olefinici [1566]

Natura monomerului	k_2, $1 \times mol^{-1} \times s^{-1}$
p-Clorstiren	0,0012
Stiren	0,0037
p-Metilstiren	0,095
p-Metoxistiren	6
2-Clor-etil-vinil-eter	4,8
Izobutil-vinil-eter	6,5

Polimerizările au fost efectuate cu I_2 în 1,2-dicloretan la temperatura de 30°C. Din aceste valori rezultă că sub aspectul influenţei naturii substituenţilor în poziţia *para,* asupra vitezei de creştere, în cazul derivaţilor stirenului, se poate stabili următoarea ordine a reactivităţilor:

$$-OCH_3 > -CH_3 > H > Cl$$

Ţinînd seama de capacitatea de atracţie a electronului această ordine era de aşteptat; în cazul substituienţilor din poziţia *orto,* influenţele sterice devin aparent controlabile, toţi substituienţii determinînd o scădere a vitezei de polimerizare, independent de efectele lor electronice [1535].

În baza unor calcule energetice, J. Furukawa şi colab. [1567] au stabilit următoarea serie după reactivitatea celor mai comuni monomeri: etilvinil-eter > izopren > *p*-metoxistiren > α-metilstiren > izobutenă > 1,3-butadienă > stiren > propilenă > etilenă.

Calculele privind energia de rezonanţă, indică că, deşi conjugarea grupei fenil este de aproximativ egală importanţă pentru radicalii liberi şi ionii carbonium, cuantumul de stabilizare prin rezonanţă distribuită la ionii carbonium prin hiperconjugarea grupei metilice, este considerabil mai mare decît în cazul hiperconjugării radicalilor liberi.

În reacţiile de creştere anionice şi radicalice cercetările privind copolimerizarea indică faptul că monomerul cel mai activ, formează anion sau radical foarte puţin activ din cauza stabilizării prin rezonanţă. Este surprinzător faptul că o serie de derivaţi ai stirenului nu ascultă în cazul polimerizării cationice de o astfel de corelaţie.

S. Okamura şi colab. [1566] au arătat că seriile monomerilor studiaţi de ei au fost identice cu seriile derivaţilor de stiren (din tabela 199), iar ordinea reactivităţilor pentru ionii carbonium corespunzători acestor monomeri este identică cu cea a monomerilor înşişi. Spre deosebire de monomerii stirenici, în cazul celor doi eteri vinilici din tabela 199 se constată o comportare normală în sensul că în timp ce monomerii sînt activi, ionii corespunzători sînt mai puţin activi.

S. Okamura şi colab. [1568] explică comportarea anormală a derivaţilor de stiren prin importanţa mai mare a polarizării electronilor π;

stabilizarea prin rezonanţă a ionului carbonium incipient în stare de tranziţie are în acest caz un rol secundar. Trebuie totuşi menţionat că această concluzie a cercetătorilor japonezi contravine interpretărilor prin diagrama H a m m e t t bazată pe valorile σ^+ ale datelor copolimerizării derivaţilor de stiren.

2.9.5.5.2. Influenţa dizolvantului

Studii privind reacţiile ionilor carbonium, indică faptul că de exemplu clorura de trifenilmetil ca şi alţi compuşi de acest fel, care pot disocia în ioni carbonium prin reacţii de solvoliză, formează cel puţin doi intermediari distincţi [1569]:

$$(C_6H_5)_3CCl \rightleftarrows \underset{(a)}{[(C_6H_5)_3C^+Cl^-]} \rightleftarrows \underset{(b)}{(C_6H_5)_3C^+||Cl^-} \rightarrow (C_6H_5)_3C^+ + Cl^- \qquad [2-1127]$$

Aceşti doi intermediari sînt — în procesul global de ionizare-disociere de mai sus — o pereche ionică intimă (*a*) şi o pereche ionică (*b*) separată de dizolvant. În reacţiile de tip S_N1 dizolvanţii manifestă o activitate diferită în ce priveşte ionizarea unor astfel de compuşi şi menţinerea ionilor disociaţi. Astfel, clorura de trifenilmetil este ionizată într-o măsură mai mică de nitrometan decît de SO_2 lichid; în primul caz iau naştere exclusiv ioni liberi. În benzen şi acid acetic acest compus nu disociază în ioni liberi, iar perechea de ioni separată de dizolvant există cel mai probabil sub formă de agregate de ioni.

T. R. G r i f f i t h s şi colab. [1570] au constatat spectroscopic că iodurile de tetraalchilamoniu există ca perechi ionice intime în unii dizolvanţi cu constantă dielectrică scăzută, în timp ce în alţii cu o aceiaşi constantă dielectrică însă cu momente dipolare mai mari formează perechi ionice separate de dizolvant.

Astfel de consideraţii pot fi făcute şi în cazul polimerizării cationice, deoarece s-a constatat că mecanismul intim al acestei reacţii pentru combinaţii de tipul ion carbonium (grupă finală)-contraion, variază într-o măsură accentuată cu natura dizolvantului. Măsura acestei variaţii este înfăţişată în datele tabelei 200 obţinute de către D. C. P e p p e r şi P. J. R e i l l y [1571] la polimerizarea stirenului iniţiată cu acid percloric în diferiţi dizolvanţi.

Este de reţinut faptul că polimerizarea stirenului în condiţiile datelor din tabela 200 nu are loc în acetonitril cu o K.D. = 37,5 şi nici în C_2H_5Cl (K.D. = 12,0).

S. O k a m u r a şi colab. [1572] au relatat schimbări asemănătoare în ce priveşte valorile k_2 în cazul *p*-metoxistirenului şi izobutilvinileterului cu contraion I_3^-. Pentru *p*-metoxistiren k_2 descreşte de la 15,3 la 0,13 l/mol × s mergînd de la 1,2-dicloretan la CCl_4, iar pentru eterul izobutilvinilic, k_2 scade de la 6,5 la 0,048 l/mol × s în 1,2-dicloretan, respectiv hexan.

Variaţiile în ce priveşte natura dizolvantului atrag modificări atît ale energiei de activare ΔE cît şi ale factorului de frecvenţa A al reacţiei de

Tabela 200

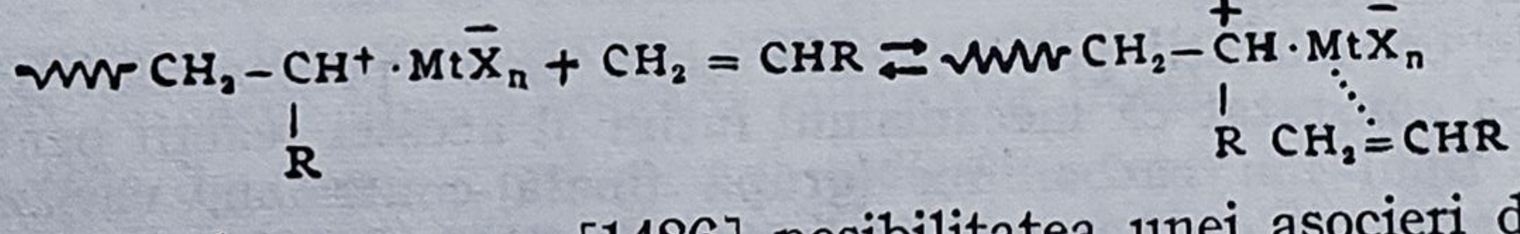
Influenţa dizolvanţilor asupra reacţiei de creştere la polimerizarea stirenului [1571]

Dizolvant	k_2 la 25°C $1 \times mol^{-1} \times s^{-1}$	E_2 kcal × mol^{-1}	lg A
$(CH_2Cl)_2$ ($KD = 9,72$)	17,0	8,3	7,33
$(CH_2Cl)_2/CCl_4$ 4/1	3,2	11,4	8,95
$(CH_2Cl)_2/CCl_4$ 3/2	0,40	13,0	9,27
CCl_4 ($KD = 2,3$)	0,0012	—	—

creştere a lanţului. În cazurile expuse în tabela 200 ca şi la polimerizarea stirenului cu H_2SO_4, factorul de frecvenţă este de ordinul celui pentru polimerizarea prin radicali liberi, fapt ce poate fi interpretat ca un indiciu că grupele finale ionice sînt bine separate între ele.

S. Okamura şi colab. [1555] demonstrează că la iniţierea polimerizării stirenului cu iod în 1,2-dicloretan, A este aproximativ 10^2, indicînd faptul că contraionul probabil I_3^- este atît de strîns legat de ionul carbonium, încît determină restricţii în ce priveşte mobilitatea unităţilor monomerului în starea de tranziţie a reacţiei de creştere. Într-o altă lucrare [1572] se menţionează că energia de activare devine mai mică şi că factorul de frecvenţă creşte pe măsură ce valorile constantei dielectrice sînt mai mari.

Disocierea completă cu deplasarea contraionului de la locul grupei finale, ion carbonium, poate constitui un dezavantaj în cazurile în care primul poate facilita reacţia prin formarea unui complex π cu monomerul ce urmează a fi adiţionat:



[2—1128]

S-a discutat de asemenea [1486] posibilitatea unei asocieri de preechilibru incluzînd grupa finală ion carbonium şi contraionul pentru a explica viteza polimerizării propilenei în *n*-butan cu $AlBr_3 \cdot HBr$.

Se admite în ultimul timp din ce în ce mai mult posibilitatea formării unui complex π a monomerului fie cu un contraion (halogenură metalică) fie cu o grupă finală ion carbonium sau chiar cu ambele.

2.9.5.5.3. Influenţa contraionului

Cantitatea datelor existente privind influenţa acestui factor asupra vitezei de creştere este mult mai redusă în comparaţie cu cele ce privesc polimerizarea prin mecanismul anionic. Influenţa naturii contraionului a fost urmărită în special în cazul polimerizării cationice a unor monomeri ca: izo-

butilena, stirenul, eterii vinilici. Deocamdată se poate susţine doar pentru cazul stirenului în 1,2-dicloretan că există date suficiente care să reflecte variaţia foarte accentuată a lui k_2 ca funcţie de natura contraionului (tabela 201).

Tabela 201

Constantele vitezelor de creştere în cazul polimerizării cationice a stirenului în 1,2-dicloretan

Catalizatorul	Temperatura, °C	k_2, $1 \times mol^{-1} \times s^{-1}$	Bibliografie
I_2	25	0,003	[1568]
$SnCl_4 \cdot H_2O$	30	0,42	[1568]
$TiCl_4 \cdot H_2O$	25	6,0	[1568]
H_2SO_4	25	7,6	[1486]
$HClO_4$	25	17,0	[1571]

Datele tabelei 201 arată că în funcţie de natura contraionului, k_2 poate varia cu un factor de aproape 10^6.

Energiile de activare ale reacţiei de creştere în aceste polimerizări sînt cuprinse între 6,5 kcal/mol pentru contraionul I_3^- [1555] şi 9,6 kcal/mol pentru ClO_4^- [1571], ultimul caracterizîndu-se printr-un factor de frecvenţă mai mare. Aceste date sînt comparabile cu cele existente în literatură pentru polimerizarea stirenului prin mecanism radicalic şi anionic.

O atenţie deosebită se acordă influenţei asocierii contraionului în reacţiile e polimerizare cationică, proces ce decurge analog celui propus în cazul polimerizării anionice cu compuşi organo-litici.

Astfel, A. G. Evans şi colab. [1573] au sesizat dependenţa de ordinul 3 faţă de componenta MtXn a vitezei de reacţie (dimerizare) a 1,1-difenil-etilenei în benzen iniţiată cu $SbCl_3 \cdot HCl$. S-a atribuit această comportare, asocierii dimerului $SbCl_3$ cu complexul monomer-halogenură metalică:

$$CH_2 = C(C_6H_5)_2 + H[SbCl_4] \xrightleftharpoons{2Sb_2Cl_6} [CH_3C(C_6H_5)_2 \cdot SbCl_4]^+ [SbCl_4]^- \cdot 2Sb_2Cl_6 \quad [2-1129]$$

$$\downarrow\uparrow + CH_2=C(C_6H_5)_2$$

$$CH_3-C(C_6H_5)_2-CH=C(C_6H_5)_2 + HCl + 3Sb_2Cl_6$$

Într-o altă lucrare A. G. Evans şi J. Lewis [1574] propun o asociere analoagă în cazul dimerizării 1,1-difenil-etilenei cu $SnCl_3$ dihidrat în benzen.

Pe de altă parte s-a sugerat că asocierea moleculelor de catalizator într-un dizolvant cu constantă dielectrică mică (ca *n*-pentan) stabilizează perechea ionică la polimerizarea izobutilenei iniţiată cu $AlCl_3 \cdot H_2O$. S-a menţionat de asemenea [1486] posibilitatea formării unor agregate tetramerice la polimerizarea izobutilenei cu $AlCl_3$ sau $TiCl_4 \cdot H_2O$.

2.9.5.6. Transferul de lanț

Reacțiile de transfer de lanț sînt des întîlnite în polimerizarea cationică; ele privesc monomerul, contraionul, polimerul sau dizolvantul. Transferul de lanț implică întreruperea creșterii unui macrocation cu formarea unei specii active capabilă să inițieze un nou lanț macromolecular, fără să se producă vreo întrerupere a lanțului cinetic sau o scădere sensibilă a vitezei de polimerizare.

Evaluarea cantitativă a fiecăruia din modurile posibile de transfer de lanț se poate obține prin aplicarea relației derivate pentru cazul polimerizării prin radicali liberi. Ea presupune determinarea gradului mediu de polimerizare pentru polimerii obținuți în lipsa agentului de transfer ($\overline{P}_0$) și în prezența acestuia ($\overline{GP}$):

$\overline{GP}$ este controlat prin raportul v_2 la toate vitezele de întrerupere a creșterii posibile, inclusiv întreruperea creșterii lanțului cinetic (v_t) și transferul de lanț cinetic (v_{tr})

$$\overline{GP} = \frac{v_2}{v_t + v_{tr}}.$$

Reciproca acestei relații separă termenul pentru creșterea lanțului în absența transferului ($\overline{GP}_0$) de termenii de descreștere a masei moleculare ce rezultă din transfer:

$$\frac{1}{\overline{GP}} = \frac{v_t}{v_2} + \frac{v_{tr}}{v_2} = \frac{1}{\overline{GP}_0} + \frac{v_{tr}}{v_2}. \qquad [2-1130]$$

Dacă se consideră că atît creșterea lanțului cît și transferul de lanț sînt reacții de ordinul 2; această înseamnă, ordinul 1 în ce privește concentrațiile grupelor finale de ion carbonium M^+ și coreactantul corespunzător; atunci expresia transferului general poate fi separată în termeni privind transferul către monomer, contraion (A^-), polimer inactiv (P) și dizolvant (S), astfel încît se obține o relație identică ca formă cu cea aplicată în cazul polimerizărilor prin mecanism radicalic:

$$M^+ + M \xrightarrow{k_2} M^+$$

$$M^+ + M \xrightarrow{k_{trM}} P + M^+$$

$$M^+ + A^- \xrightarrow{k_{trA^-}} P + HA \qquad [2-1131]$$

$$M^+ + P \xrightarrow{k_{trP}} P + P^+$$

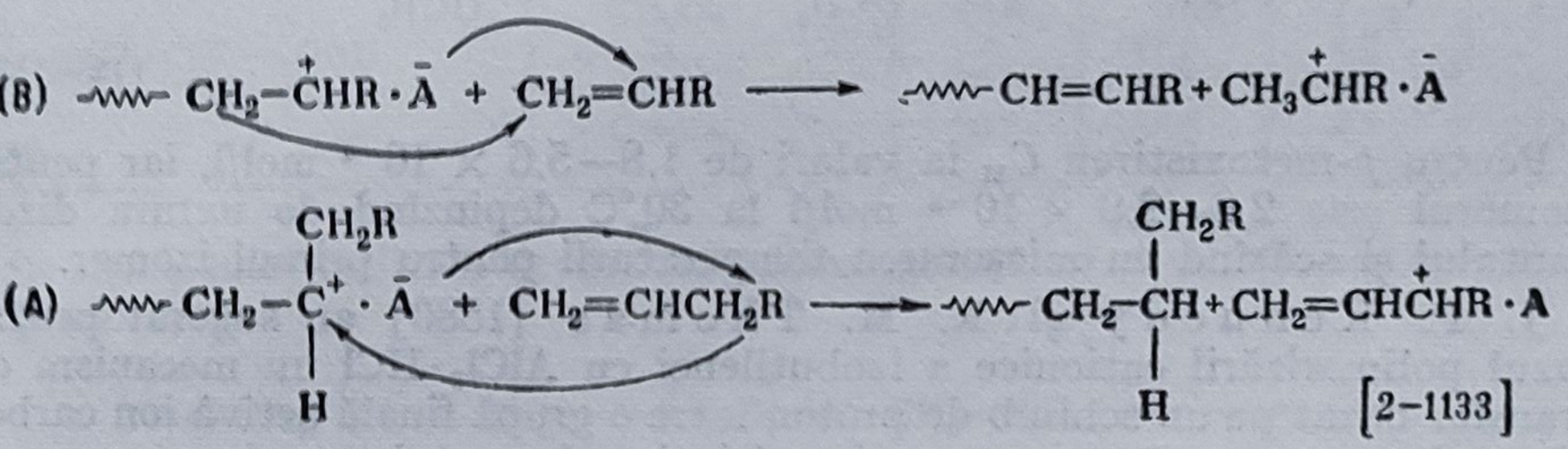
$$M^+ + S \xrightarrow{k_{trS}} P + S^+$$

$$\frac{1}{\overline{GP}} = \frac{1}{GP_0} + \frac{k_{trM}}{k_2} + \frac{k_{trA^-}}{k_2[M]} + \frac{k_{trP}[P]}{k_2[M]} + \frac{k_{trS}[S]}{k_2[M]}. \qquad [2-1132]$$

Termenul privind transferul către contraion este rar întîlnit în acest domeniu, din cauză că această reacţie este adesea greşit tratată ca o etapă de întrerupere cinetică a lanţului în loc de o etapă de transfer de lanţ.

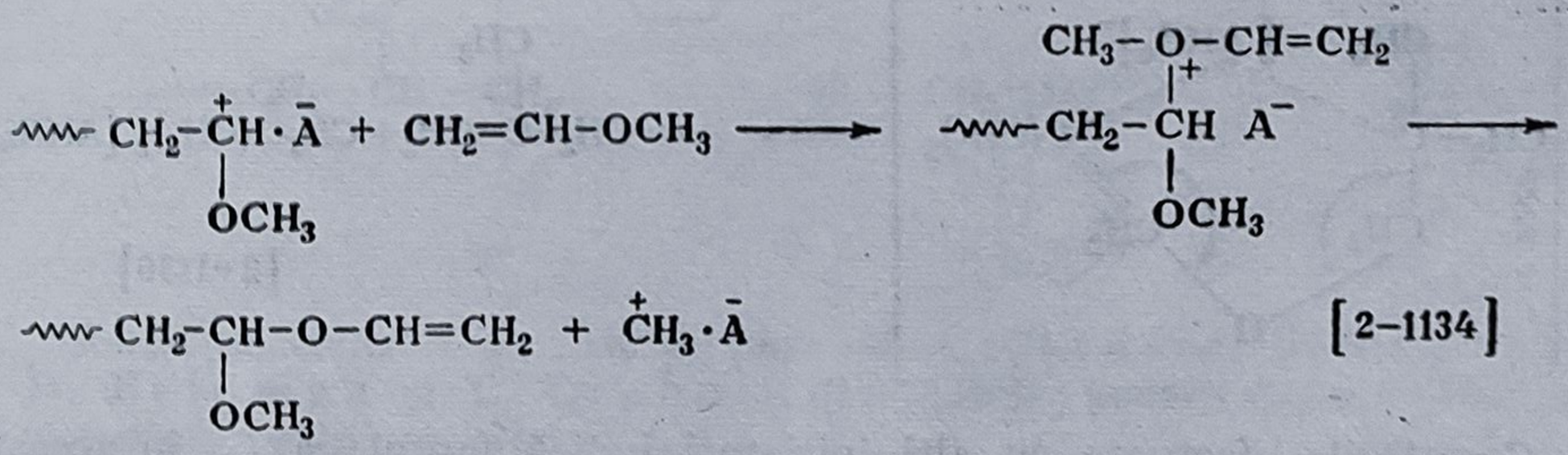
În ce priveşte transferul către monomer, P. H. P l e s c h şi colab. [1575] arată că s-au propus două mecanisme posibile: într-unul transferul are loc prin abstragerea unui ion de hidrogen de la monomer (A), iar celălalt prin donarea unui proton către monomer (*B*).

N. C. D e n o şi colab. [1576] arată că ionii carbonium realizează uşor reacţii de abstragere a hidrogenului, în particular atunci cînd contraionul este baza conjugată a unui acid tare:



[2–1133]

Y. I m a n i s h i şi colab. [1577] propun pentru cazul particular al eterilor vinilici un mecanism diferit de cel de mai sus; ei consideră că la polimerizarea cationică a eterului vinilmetilic iniţiată cu $BF_2 \cdot O(C_2H_5)_2$ sau $SnCl_4 \cdot Cl_3C \cdot COOH$ se generează un cation metilic activ, prin descompunerea unui ion oxonium format între monomer şi grupa finală a macrocationului crescător:



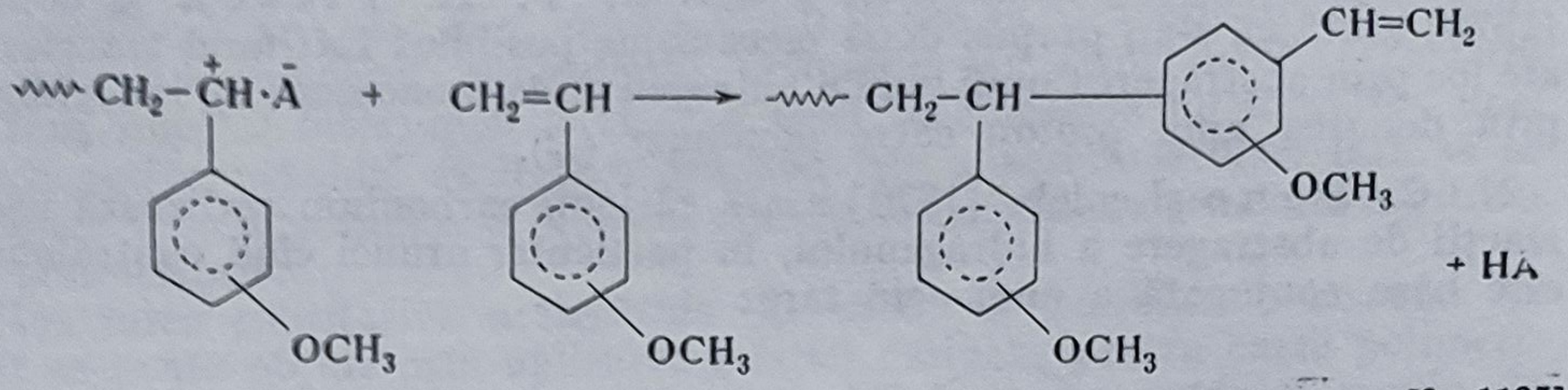
[2–1134]

Raportul constantelor de viteză k_{trM}/k_p este în acest caz (la temperatura de —20 °C), aproximativ 2×10^{-3}. În general el este numit constantă de transfer (C_M), iar valoarea sa scade cu temperatura şi este într-o oarecare măsură dependentă de natura contraionului şi a dizolvantului.

Variaţia C_M cu natura contraionului şi a dizolvantului a fost observată de Y. S a k u r a d a şi colab. [1578] la polimerizarea stirenului cu $TiCl_4$, $SnCl_4$, $FeCl_3$ şi $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ la 30 °C în benzen şi 1,2-dicloretan. În aceste sisteme C_M variază între 0,6 şi $2{,}0 \times 10^{-2}$, în ordinea următoare:

$$TiCl_4 > SnCl_4 > FeCl_3 > BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$$

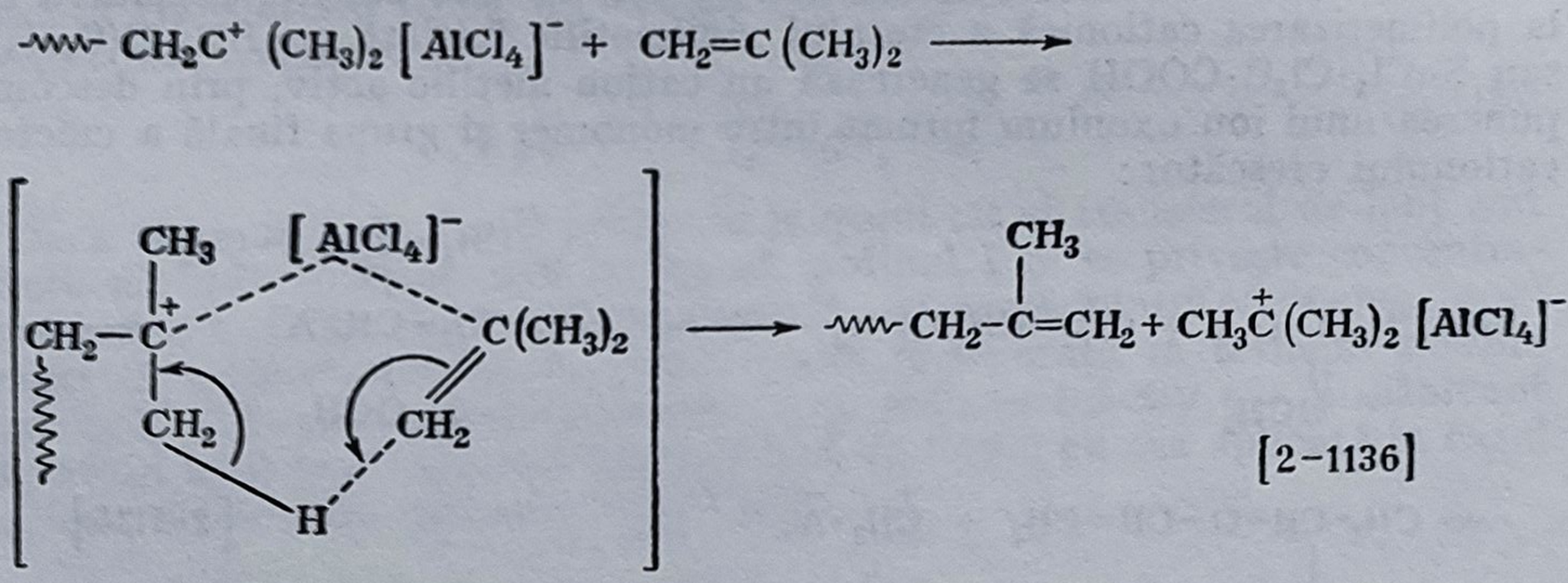
Spre deosebire de mecanismele discutate, transferul de lanţ către monomer în cazul polimerizării *o*- şi *p*-metoxistirenului cu $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ se consideră că decurge prin alchilarea nucleului aromatic [1597].



[2—1135]

Pentru *p*-metoxistiren C_M ia valori de $1{,}8—5{,}6 \times 10^{-4}$ mol/l, iar pentru izomerul *orto* $2{,}8—2{,}9 \times 10^{-3}$ mol/l la 30°C depinzînd de natura dizolvantului şi scăzînd cu micşorarea temperaturii pentru primul izomer.

J. P. Kennedy şi R. M. Thomas [1580] au sugerat pentru cazul polimerizării cationice a izobutilenei cu $AlCl_3 \cdot HCl$ un mecanism de transfer bazat pe un schimb de proton între o grupă finală activă ion carbonium şi monomer. Pentru mecanismul intim al acestui transfer s-a propus o stare de tranziţie ciclică ce incorporează contraionul:



[2–1136]

Cercetările efectuate cu alţi iniţiatori indică faptul că C_M în această reacţie de polimerizare descreşte cu creşterea acidităţii acizilor Lewis ($SnCl_4 > TiCl_3$), cu descreşterea constantei dielectrice a dizolvantului şi a temperaturii, aşa cum rezultă din tabela 202.

Acest tip de transfer de lanţ a fost sugerat din considerente cinetice, însă este posibil ca în multe cazuri, această reacţie să fie în realitate un transfer de contraion urmat imediat de o reacţie de iniţiere.

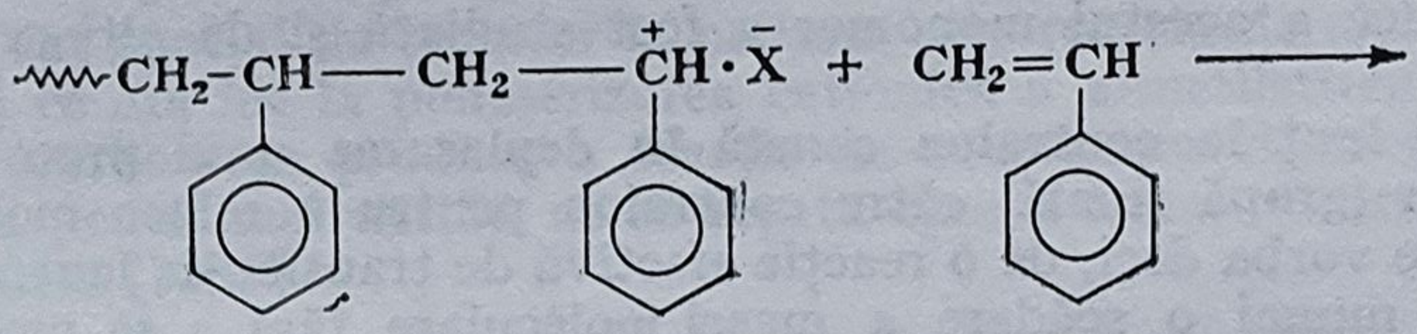
O reacţie de transfer mult înrudită cu cea de mai sus a fost propusă de D. C. Pepper [1535] pentru cazul polimerizării stirenului, în scopul explicării unei corelaţii observate între viteza de transfer către monomer şi prezenţa macromoleculelor cu grupe finale de tip indan; acestea rezultă

Tabela 202

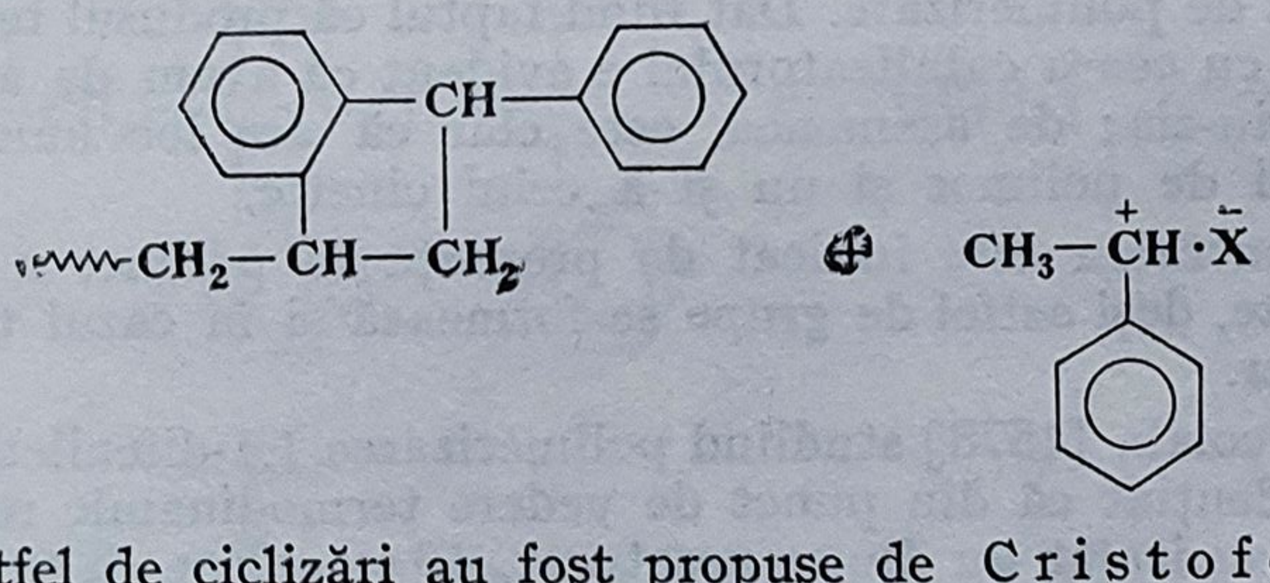
Influenţa condiţiilor de reacţie asupra valorilor C_M la polimerizarea izobutilenei [1580]

Iniţiator	Dizolvant	$C_M \times 10^4$ pentru temperaturile de reacţie			E, kcal/mol
		−20°C	−50°C	−78°C	
$TiCl_4 \cdot H_2O$	n-C_6H_{14}	10,3	2,60	0,80	4,2
	$CHCl_3$	12,0	3,00	1,00	4,6
	CH_2Cl_2	21,2	6,60	1,52	4,4
$TiCl_4 \cdot Cl_3C-COOH$	n-C_6H_{14}	6,6	2,00	0,72	3,4
	$CHCl_3$	25,2	4,48	1,56	4,6
	CH_2Cl_2	26,9	5,68	2,44	4,2
$SnCl_4 \cdot Cl_3C-COOH$	n-C_6H_{14}	—	17,0	6,7	2,7
	$CHCl_3$	60,0	22,8	8,1	3,4
	CH_2Cl_2	60,0	36,0	5,7	3,9

în urma unei ciclizări ce decurge concomitent cu o reacţie de transfer de proton :



[2-1137]



Astfel de ciclizări au fost propuse de Cristofor Simionescu, D. Feldman şi C. Ciubotariu [1581] pentru cazul polimerizării α-metilstirenului cu $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$.

Competiţia dintre creştere, transfer de lanţ la monomer, sau dizolvant pare a fi răspunzătoare de un fenomen unic semnalat de J. P. Kennedy şi R. M. Thomas [1582—1583] în cazul polimerizării izobutilenei catalizate de $AlCl_3$ într-o varietate de dizolvanţi ca pentan, clorurile de metil, etil şi vinil. În aceşti dizolvanţi s-a observat că gradul de polimerizare al polistirenului format scade la temperaturi joase cu creşterea concentraţiei monomerului şi creşte la temperaturi ridicate cu creşterea concentraţiei monomerului. La o temperatură intermediară (temperatura de inversiune), gradul de polimerizare este independent de concentraţia monomerului.

J. P. Kennedy şi colab. [1584] explică această comportare prin faptul că sub temperatura de inversiune viteza de transfer la monomer este mai mare decît cea de transfer către dizolvant iar peste această temperatură cea de a doua viteză este mai mare.

La temperatura de inversiune, care în cazul dizolvanţilor menţionaţi este $-45°C$, $k_{trM} = k_{trS}$; k_{trM} este $4{,}2 \times 10^{-5}$ mol $\times 1^{-1}$ în clorurile de metil şi etil şi $3{,}8 \times 10^{-5}$ mol $\times 1^{-1}$ în clorura de etil.

Pentru polimerizarea cationică a α-metilstirenului transferul de lanţ la monomer pare să prezinte o imagine cel puţin la fel de complicată ca şi în cazul *izo*-butilenei. Astfel Y. Imanashi şi colab. [1579] au găsit că pentru un număr de sisteme de dizolvanţi C_M descreşte cu creşterea constantei dielectrice a dizolvantului, la valori ale acesteia sub 6 şi creşte cu constanta dielectrică pentru valori ale acesteia peste 6. Explicaţia oferită constă în aceea că funcţie de dizolvant transferul către monomer se poate produce prin deplasare de proton (în dizolvanţi cu constante dielectrice ridicate) sau, prin alchilare în ciclu (în dizolvanţi cu constantă dielectrică joasă).

Influenţa constantei dielectrice a dizolvanţilor asupra desfăşurării polimerizării cationice a acestui monomer a fost studiată şi de alţi cercetători [1580].

Transferul de lanţ la contraion constă în deplasarea unui proton din ionul carbonium (grupă finală) către contraion pentru a reface molecula de iniţiator. Este vorba deci, de o reacţie efectivă de transfer de lanţ, deoarece determină numai o scădere a masei moleculare fără a se modifica sensibil viteza globală de polimerizare. Dat fiind faptul că produsul reacţiei este o specie identică cu cea a catalizatorului e evident că avem de a face cu un transfer propriu-zis; de asemenea, este clar că are loc numai o întrerupere a lanţului de polimer şi nu şi a celui cinetic.

Transferul către contraion este indicat de prezenţa în polimer a unor grupe finale nesaturate, deşi astfel de grupe se formează şi în cazul transferului către monomer.

A. G. Evans şi colab. [1573] studiind polimerizarea 1,1-difeniletilenei cu $SbCl_3 \cdot HCl$ au evidenţiat că din punct de vedere termodinamic reacţia este nerealizabilă; ei au izolat un dimer nesaturat, ce se obţine cu un randament mare, aparent ca rezultat al transferului la contraion:

$$CH_2 = C(C_6H_5)_2 + \overset{+}{H}[SbCl_4]^- \longrightarrow CH_3 - \overset{+}{C}(C_6H_5)_2[SbCl_4]^-$$

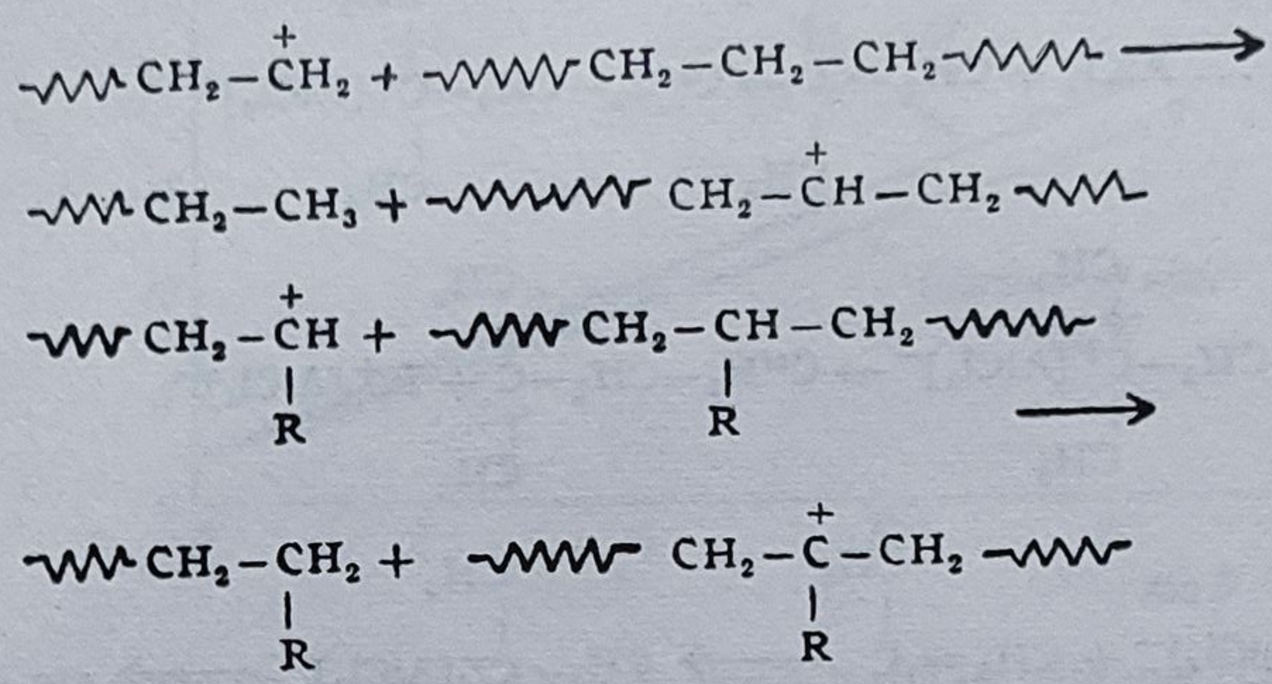
$$CH_3 - \overset{+}{C}(C_6H_5)_2[SbCl_4]^- + CH_2 = C(C_6H_5)_2 \longrightarrow \qquad [2-1138]$$

$$CH_3 - C(C_6H_5)_2 - CH_2 - \overset{+}{C}(C_6H_5)_2[SbCl_4]^-$$

$$CH_3 - C(C_6H_5)_2 - CH_2 - \overset{+}{C}(C_6H_5)_2[SbCl_4]^- \longrightarrow CH_3 - C(C_6H_5)_2 - CH = C(C_6H_5)_2$$

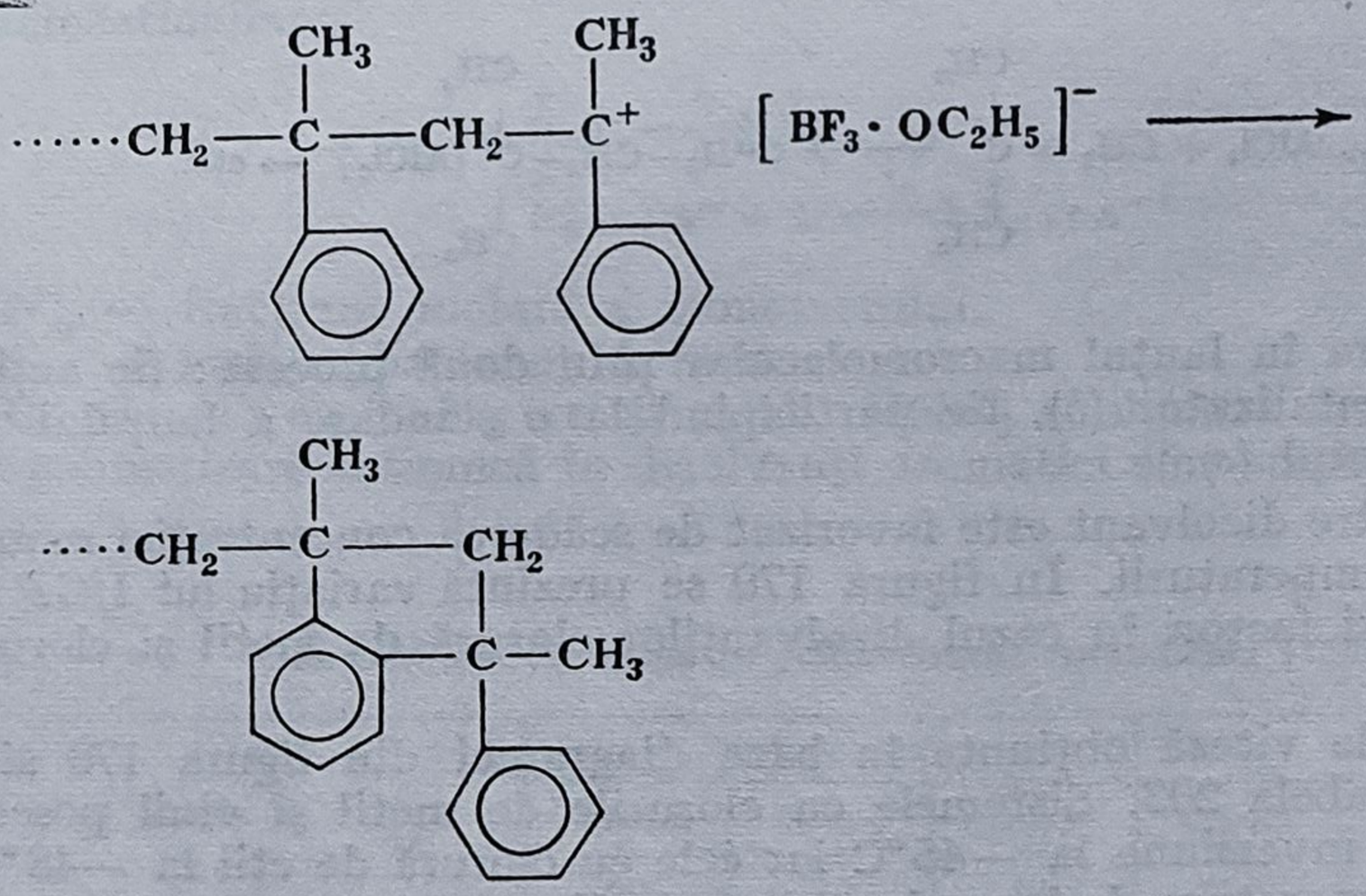
$$+ \overset{+}{H}[SbCl_4]^-$$

Transferul de lanţ către polimer este răspunzător de formarea polimerilor cu masă moleculară scăzută. Tendinţa accentuată a ionilor carbonium primari de a abstrage un hidrogen de la un carbon secundar şi pentru un ion carbonium secundar de a acţiona la fel asupra unui carbon terţiar, demonstrează că astfel de reacţii dintre grupele finale ionice primare sau secundare şi lanţurile de polimer pot fi reprezentate:



[2–1139]

Un caz special de transfer la polimer este reacţia de alchilare intramoleculară ce are loc la polimerizarea cationică a α-metilstirenului; aici grupa finală carbonium produce o reacţie de substituţie electrofilă pe gruparea fenil a penultimei unităţi ce se repetă spre a forma o structură terminală de indan [1581]:



[2–1140]

După cum s-a menţionat, transferul de lanţ către dizolvant pare a fi parţial răspunzător de neobişnuita „temperatură de inversiune" observată de J. P. Kennedy şi colab. [1582, 1584, 1585] în cazul polimerizării izobutilenei într-o serie de dizolvanţi. Într-una din lucrări [1584], autorii au studiat cu ajutorul unei metode radiochimice încorporarea dizolvantului

(clorură de metil) în poliizobutilenă; datele experimentale au evidenţiat faptul că polimerizarea izobutilenei cu $AlCl_3$ în prezenţa $C^{14}H_3Cl$ determină legarea unei proporţii însemnate de C^{14} în polimer; mecanismul propus este:

$$C^{14}H_3Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons C^{14}H_3Cl \ldots AlCl_3 \qquad (a)$$

$$C^{14}H_3Cl \ldots AlCl_3 + CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} \rightarrow C^{14}H_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C^+}}}}[AlCl_4]^- \qquad (b)$$

$$C^{14}H_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C^+}}}}[AlCl_4]^- \rightarrow C^{14}H_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_2}{\overset{\|}{\underset{|}{C}}}} + H^+[AlCl_4]^- \qquad (c)$$

[2—1141]

$$H^+[AlCl_4]^- + CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C^+}}}}[AlCl_4]^- \longrightarrow \text{etc.} \qquad (d)$$

$$\sim\!\!\sim CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C^+}}}}[AlCl_4]^- + C^{14}H_3Cl \longrightarrow \sim\!\!\sim CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Cl + C^{14}H_3Cl \ldots AlCl_3 \qquad (e)$$

$$C^{14}H_3Cl \ldots AlCl_3 + CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} \longrightarrow C^{14}H_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C^+}}}}[AlCl_4]^- \rightarrow \text{etc.} \qquad (f)$$

C^{14} poate intra în lanţul macromolecular prin două procese: fie acţionînd ca un cocatalizator (*b*), fie participînd la o scindare a lanţului ce include dizolvantul (*e*).

Transferul către dizolvant este favorizat de scăderea concentraţiei monomerului şi a temperaturii. În figura 179 se prezintă variaţia lui $1/GP$ în funcţie de aceşti factori în cazul dizolvanţilor clorură de metil şi clorură de vinil.

Constantele de viteză obţinute în baza diagramei din figura 179 sînt prezentate în tabela 203. Sistemele cu clorurile de metil şi vinil posedă temperaturi de inversiune la —45°C iar cele cu clorură de etil la —48°C. Deoarece la temperatura de inversiune $k_3 = k_4$ (k_3 este constanta de viteză a reacţiei de transfer la monomer; k_4 — constanta de viteză corespunzătoare reacţiei la care participă dizolvantul), ecuaţia

$$GP = \frac{k_1}{(k_3 - k_4)N_m C + k_4 C} \qquad [2—1142]$$

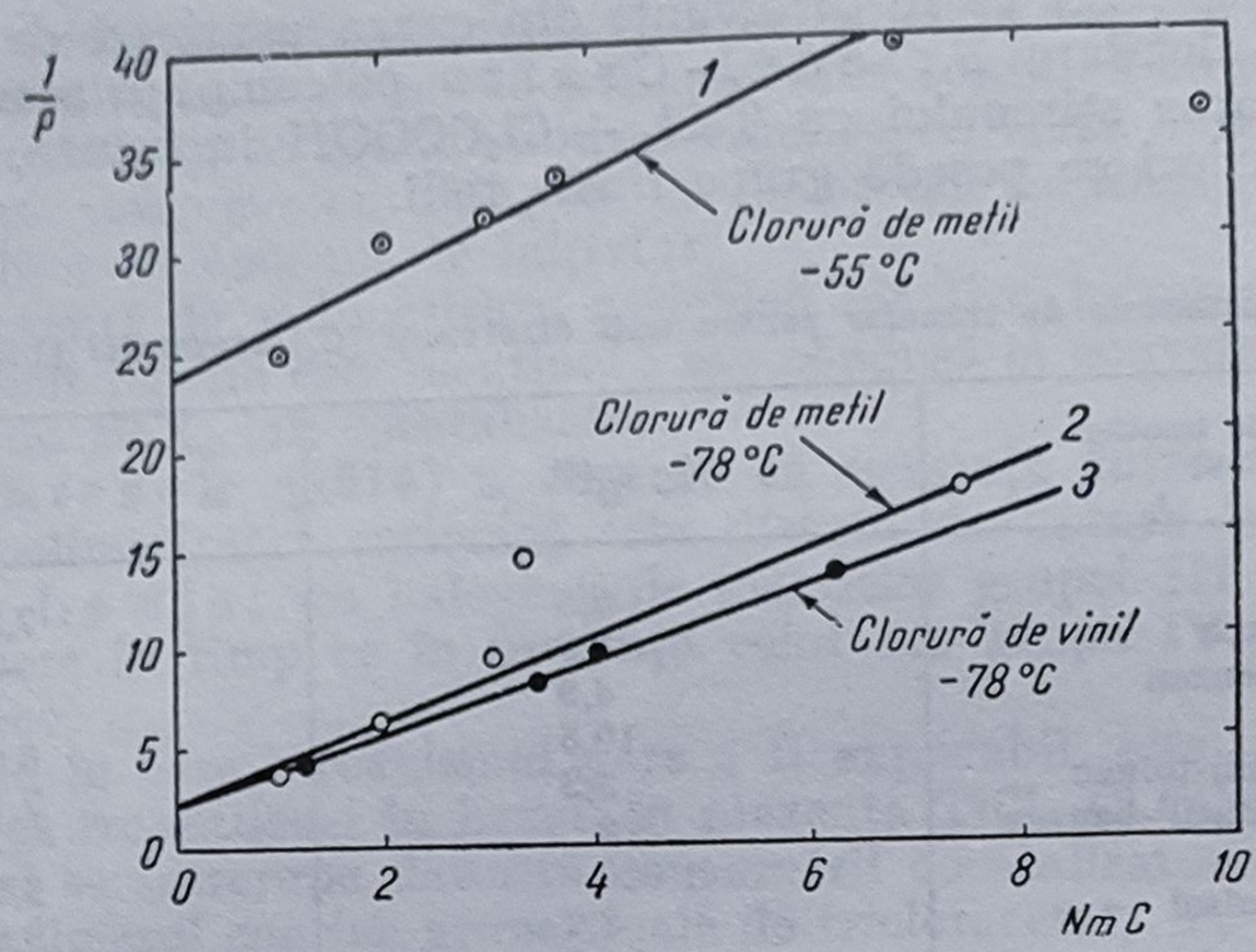


Fig. 179. Dependența $1/GP$ de concentrația izobutilenei [1584]:
1 — clorură de metil la −55°C; *2* — clorură de metil la −78°C;
3 — clorură de vinil la −78°C.

permite calcularea directă a constantelor de viteză la temperatura de inversiune:

k_1 — constanta vitezei reacției de separare a ionilor în vederea creșterii macrocationilor:

$$\overset{+}{R}_nA^- \xrightarrow{k_1} \overset{+}{R}_n \ldots A^- \qquad [2-1143]$$

$$\overset{+}{R}_n \ldots A^- + M \xrightarrow{k_2} \overset{+}{R}_{n+1} A^-$$

N_m — fracțiune molară a monomerului.
C — moli/l (dizolvant + monomer).

C. G. Overberger și colab. [1586] subliniază faptul că reacțiile de polimerizare cationică în dizolvanți aromatici sînt susceptibile de între-

Tabela 203

Constantele de viteză la polimerizarea izobutilenei [1584]

Temp., °C	$k_2/k_1 \times 10^5$			$k_4/k_1 \times 10^5$		
	Clorură de metil	Clorură de vinil	Clorură de etil	Clorură de metil	Clorură de vinil	Clorură de etil
−78	2,3	1,9	1,4	0,09	0,12	0,14
−55	3,6	—	4,5	1,2	—	2,0
Temp. de inversiune	4,2	4,2	3,8	4,2	4,2	3,8
−35	—	5,0	—	—	9,6	—

rupere prin transfer către dizolvanţi din cauza uşurinţei de producere a reacţiilor de alchilare Friedel-Crafts pe compuşii aromatici. Astfel la polimerizarea stirenului cu $TiCl_4$ + Cl_3CCOOH în toluen, se formează polimeri inferiori ce posedă grupe finale tolil.

Tabela 204

Constantele de transfer pentru unii dizolvanţi (C_s) aromatici [1486]

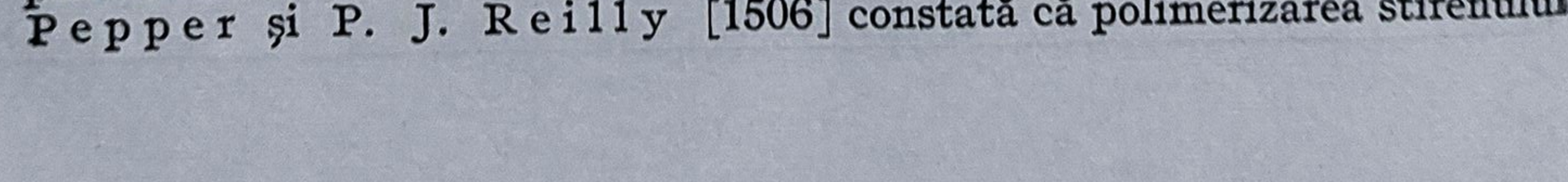
Agentul de transfer de lanţ	$C_S \times 10^5$	$k \times 10^{5*}$
Toluen	8,8	7,2
Etilbenzen	8,0	—
t-Butilbenzen	4,5	—
p-Xilen	10,5	6,6
p-(*t*-Butil)-toluen	3,3	7,1
p-*di*-(*t*-Butil)-benzen	2	—
Anisol	1 620	5,5
p-clor-anisol	8,2	9,8
Tiofen	9,0	0,85—3,0

*k este constanta globală de polimerizare.

În tabela 204 se indică [1486] constantele de transfer de lanţ pentru un număr de dizolvanţi aromatici determinate la polimerizarea stirenului cu $SnCl_4 \cdot H_2O$ în CCl_4, nitrobenzen la temperatura de 0°C.

Se remarcă faptul că în prezenţa tiofenului gradul de polimerizare şi viteza de reacţie sînt micşorate într-o măsură accentuată, datorită reactivităţii sale recunoscute în procesele de alchilare.

Datele din tabela 204 privind anisolul diferă de cele obţinute de N. Tokura şi colab. [1587] la polimerizarea stirenului în SO_2 lichid în prezenţa anisolului care inhibă complet polimerizarea:



[2–1144]

La polimerizarea N-vinilcarbazolului în SO_2 lichid, O. F. Solomon şi colab. [1588] obţin un homopolimer lipsit de sulf, ceea ce dovedeşte că SO_2 nu participă la reacţii de transfer de lanţ.

2.9.5.7. Întreruperea creşterii macrocationilor

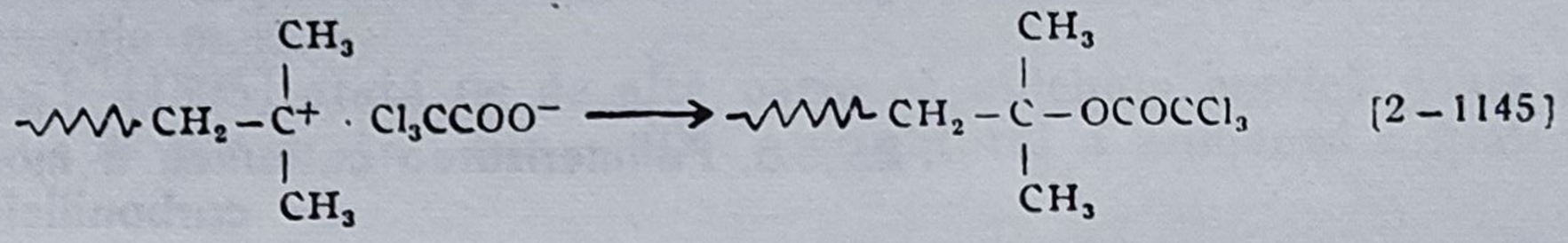
Unele reacţii de polimerizare cationică ale monomerilor olefinici, analog polimerizării anionice par să nu aibă etapă de întrerupere. Astfel D. C. Pepper şi P. J. Reilly [1506] constată că polimerizarea stirenului

inițiată cu acid percloric decurge pînă la completa adiție a monomerului; la adăugarea ulterioară de stiren polimerizarea continuă cu aceeași viteză. În mod asemănător, se produc lanțuri cinetice cu viață lungă la polimerizarea acestui monomer cu $TiCl_4$ în 1,2-dicloretan în timp ce în prezența $AlCl_3$ s-a observat consum de inițiator.

În alte cazuri de polimerizare cationică cinetica întreruperii este atît de rapidă încît reacția este menținută sau condusă la conversii mari numai prin adaos de MtX_n sau cocatalizator.

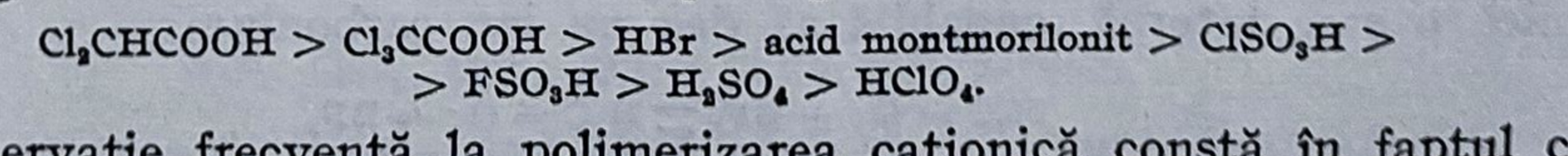
P. H. Plesch [1514] a sugerat că ușurința întreruperii lanțului cinetic la polimerizarea cationică este dictată de natura ionului metalic al acidului Lewis; cu halogenurile metalelor grupei III au loc reacții de întrerupere în timp ce în prezența celor din grupa IV, aceste reacții nu se produc.

Un sistem în care mecanismul pare a fi explicabil, este cel referitor la polimerizarea izobutilenei în hexan în prezența $TiCl_4 \cdot Cl_3CCOOH$. În acest caz procesul se întrerupe datorită consumării cocatalizatorului. Dat fiind faptul că polimerul conține grupe finale de tricloracetat, P. H. Plesch și colab. [1589] au propus următorul mecanism de întrerupere a creșterii lanțului:



[2 – 1145]

Reacții similare de întrerupere au fost sugerate de P. H. Plesch [1514] pentru sisteme ce folosesc apa drept cocatalizator; în acest caz se formează grupe hidroxilice finale:



[2 – 1146]

Aceste grupe pot sau nu să acționeze ele însele cu cocatalizatorul pentru a iniția un nou lanț cinetic, procesul depinzînd de aciditatea grupei finale alcoolice și de natura halogenurii metalice.

Viteza de întrerupere a creșterii lanțului descrește pe măsură ce crește aciditatea contraionului.

Y. Sakurada și colab. [1578] au stabilit următoarea ordine a constantelor de viteză a reacției de întrerupere la polimerizarea stirenului în amestecul de dizolvanți 1,2-dicloretan și benzen:

$$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2 > SnCl_4 > TiCl_4$$

în ultimele cazuri cocatalizator a fost apa; această ordine în cazul folosirii acizilor protonici în 1,2-dicloretan [1545] este următoarea:

$$Cl_2CHCOOH > Cl_3CCOOH > HBr > \text{acid montmorilonit} > ClSO_3H > FSO_3H > H_2SO_4 > HClO_4.$$

O observație frecventă la polimerizarea cationică constă în faptul că viteza globală de polimerizare crește cu scăderea temperaturii. Această

anomalie poate fi atribuită energiilor relativ mari de activare pentru cinetica reacţiilor de întrerupere în comparaţie cu energia de activare a iniţierii şi creşterii. Energia globală a polimerizării (E_0) este egală cu suma energiilor de activare a creşterii (E_2) şi iniţierii (E_1) minus energia de activare a întreruperii (E_3)

$$k_0 = k_2 \frac{k_1}{k_3}, \text{ iar} \qquad [2-1147]$$

$$E_0 = E_2 + E_1 - E_3$$

Dacă, aşa cum se întîlneşte adesea E_3 este mai mare decît suma $E_2 + E_1$, energia globală de activare a polimerizării este negativă şi viteza totală va creşte cu scăderea temperaturii. De exemplu $E_3 - E_2 = 4$ kcal/mol pentru cazul polimerizării stirenului în Cl_2CH_2 iniţiată cu $TiCl_4$, iar energia globală de activare a polimerizării acestui monomer în 1,2-dicloretan este $-8{,}5$ kcal/mol; în cazul $SnCl_4$, $AlCl_3$, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ şi iniţiatori acizi puternici, E_0 pentru polimerizarea stirenului este pozitivă [1545].

E_3 la polimerizarea aceluiaşi monomer cu H_2SO_4 în 1,2-dicloretan este de 13,5 kcal/mol, valoare neaşteptat de mare, probabil datorită caracterului de bază slabă a ionului HSO_4^-.

2.9.5.8. Polimerizarea cationică a monomerilor carbonilici şi ciclici

În afara olefinelor, prin mecanism cationic pot polimeriza unele aldehide, cetone şi eteri ciclici.

Aldehidele şi cetonele alifatice polimerizează cu acizii Lewis şi cu acizii protonici prin intermediul legăturii duble C=O; se formează astfel poli-(oximetilene) cu masă moleculară mare.

Primele studii sistematice în acest domeniu au fost efectuate de către Staudinger asupra aldehidei formice în jurul anului 1920 [1486].

Aldehida formică poate fi polimerizată la poli-(oximetilene), la temperaturi joase sub formă de lichid pur sau în soluţie în mediul unor dizolvanţi inerţi ca hidrocarburi, eter sau clorură de metilen.

Atît din datele lui J. C. Bevington [1590] cît şi din cele ale lui J. Furukawa şi colab. [1591] rezultă că acizi protonici ca HCl, CH_3COOH, HCOOH şi acizi Lewis ca BF_3, $SnCl_4$, $TiCl_4$ şi $AlCl_3$ sînt catalizatori eficienţi la polimerizarea acestei aldehide. Se cunoaşte foarte puţin privitor la necesitatea introducerii cocatalizatorilor alături de acizii Lewis; s-a sugerat chiar că BF_3 nu necesită cocatalizator. Conform datelor lui O. Vogl şi colab. [1592], BF_3 poate forma cu aldehida formică o sare internă, capabilă să dea un ion carbonium:

$$H_2C = \ddot{O}: + BF_3 \rightleftarrows H_2C = \ddot{O}: \rightarrow BF_3$$

$$H_2C = \ddot{O}: \rightarrow BF_3 + BF_3 \rightarrow [H_2\overset{+}{C}OBF_2][BF_4]^- \qquad [2-1148]$$

Din structura limită polară a aldehidei formice,

$$CH_2 = \ddot{O} \longleftrightarrow CH_2^+ - \ddot{O}:^- \qquad [2-1149]$$

rezultă evident că polimerizarea decurge atît sub acţiunea agenţilor electrofili cît şi nucleofili, adică se poate produce după un mecanism cationic sau anionic; adiţia la acest monomer a unui proton sau alt cation determină creşterea lanţului prin mecanism cationic:

$$CH_2 = O \longleftrightarrow CH_2^+ - \ddot{O}:^- + H^+ \longrightarrow \overset{+}{C}H_2OH \xrightarrow{nCH_2O} \qquad [2-1150]$$

$$HO-CH_2-[O-CH_2]_{n-1}O-\overset{+}{C}H_2$$

Întreruperea creşterii lanţului are loc prin adiţia unui cation, respectiv a unui anion la catena în creştere [1593].

Căldura de polimerizare a aldehidei formice este de aproximativ 15 kcal/mol, valoare ce indică că acest monomer carbonilic spre deosebire de acetonă şi aldehide superioare are o temperatură „plafon" foarte ridicată [1594].

Aldehida formică poate fi polimerizată cu ajutorul razelor γ şi a electronilor de energie mare.

O. V o g l [1595] arată pe de altă parte că aldehida acetică poate fi polimerizată la temperaturi sub —40 °C cu ajutorul a numeroşi iniţiatori cationici:

$$_nCH_3-CH=O \longrightarrow \left[\begin{array}{c} H \\ | \\ -C-O- \\ | \\ CH_3 \end{array} \right]_n \qquad [2-1151]$$

Privitor la această polimerizare trebuie reţinut că, în multe cazuri ea decurge cu viteze foarte mari. Peste domeniul de temperaturi de —40 ... —30 °C se formează numai trimerul ciclic (paraldehida) şi tetramerul (metaldehida), ceea ce indică că temperatura plafon pentru polimerizarea omogenă a acestui monomer s-ar afla în jurul acestor temperaturi [1595].

La polimerizarea cationică a acestei aldehide sînt eficienţi iniţiatori ca: acizii protonici, acizii L e w i s, suprafeţele heterogene ce conţin protoni ca sticla, alumina, silicea precum şi radiaţiile cu energie mare. S-a stabilit că activitatea de iniţiator a acizilor protonici ca şi a celor L e w i s depinde foarte mult de concentraţia lor, de temperatura de reacţie şi de natura dizolvantului.

Pentru unii acizi L e w i s la polimerizarea aldehidei acetice în eter la —65 °C, activitatea scade astfel:

$$AsF_3,\ AsCl_3,\ SbF_3,\ AlCl_3 > ZnCl_2,\ TiCl_3 > SnCl_4.$$

Spre deosebire de aceştia, alţi acizi L e w i s ca: BF_3, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, VCl_3, $SbCl_3$ sînt practic ineficienţi.

Aldehidele superioare pot fi polimerizate în sisteme omogene cu iniţiatori cationici. Pentru a compensa temperatura lor plafon scăzută, o serie de aldehide alifatice s-au polimerizat sub presiune fără adaos de iniţiator cationic ; se consideră că în aceste reacţii iniţierea poate fi atribuită impurităţilor din monomeri.

Prin iradiere cu radiaţii γ la temperaturi scăzute poate fi polimerizată acetona. Deoarece mecanismul acestei reacţii este încă neelucidat, din polimerizările analoage ale aldehidelor şi a eterilor ciclici, s-a conchis că ea este de natură cationică. Pe aceeaşi cale se poate polimeriza şi monobrom-acetona.

Eterii ciclici cu 3,4 şi 5 termeni polimerizează prin mecanismul cationic formînd polimeri liniari cu mase moleculare ridicate. Tendinţa de polimerizare a acestor compuşi este determinată într-o largă măsură de gradul de tensionare a ciclului.

Înlocuirea — într-o hidrocarbură ciclică — a unei grupe metilenice printr-un atom de oxigen cauzează o schimbare foarte mică în tensiunea unghiurilor de legătură, însă reduce într-o oarecare măsură tensiunea ciclului datorită interacţiunilor sterice. Astfel R. C. Cass şi colab. [1596] au arătat că tetrahidrofuranul cu unghiuri de legătură identice cu ale ciclopentanului este tensionat numai cu 2,9 kcal/mol în loc de 6 kcal/mol ; deşi valoarea corespunzătoare tetrahidrofuranului este mică, acestuia îi corespunde o energie liberă de polimerizare negativă în condiţiile temperaturilor moderate.

Ca şi hidrocarbura ciclică analoagă, eterul ciclic cu 6 termeni, tetrahidropiranul nu posedă tensiuni şi n-a fost polimerizat.

În tabela 205 sînt prezentate căldurile de polimerizare calculate ale unor eteri ciclici, conform datelor lui F. S. Dainton şi K. J. Ivin [1597] şi ale lui A. A. Skuratov şi colab. [1598].

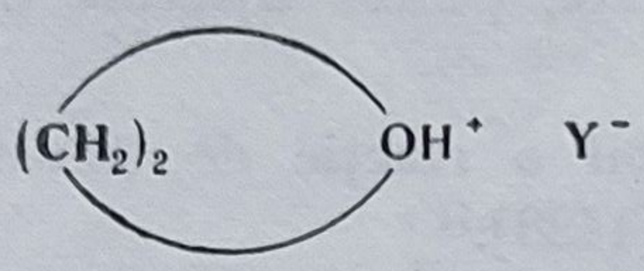
Tabela 205

Căldurile de polimerizare calculate pentru eterii ciclici [1597, 1598]

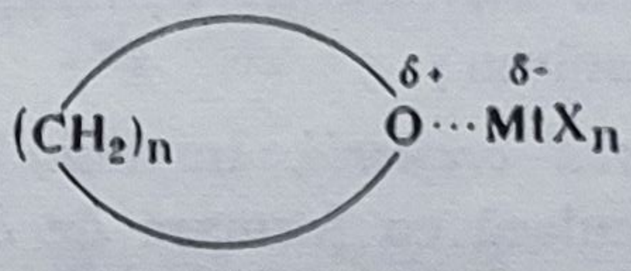
Denumirea monomerului	Numărul pe termeni	Căldura de polimerizare, kcal/mol.
Oxidul de etilenă	3	22,6
Trimetilen oxidul	4	19,3
Tetrahidrofuranul	5	3,5
Dimetilen formalul	5	6,2
Tetrahidropiranul	6	−1,3
Trimetilenformalul	6	0,0
Tetrametilen formalul	7	4,7
Pentametilen formalul	8	12,8

Ordinea valorilor energiilor libere de polimerizare a unei serii de metilenoxizi este aceeaşi ca şi pentru cicloalcane, adică $8 > 7 > 5 > 6$ termeni în ciclu. Valorile obţinute pe cale experimentală variază dacă în ciclu sînt prezenţi substituienţi.

Reacţiile de polimerizare cationică prin deschidere de ciclu — a eterilor ciclici — implică formarea unor compuşi de oxonium prin complexare cu acizi protonici sau cu acizi Lewis. Ionii oxonium ai acizilor protonici sînt compuşi ionici sau săruri ionice (*a*) în timp ce acizii Lewis formează compuşi de coordinaţie (*b*) care sînt uşor ionizaţi în soluţie:



(*a*)



(*b*) [2–1152]

Cel mai cunoscut ion oxonium este cel de hidronium H_3O^+, a cărui existenţă a fost stabilită spectroscopic.

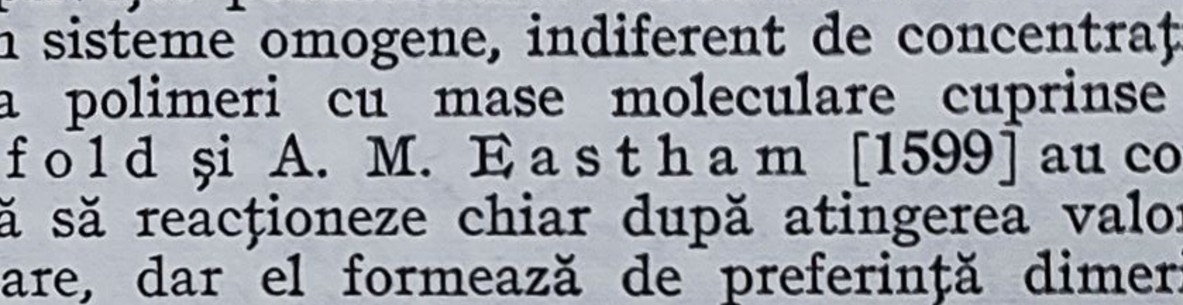
Spre deosebire de reacţiile de termodescompunere ale majorităţii complecşilor halogenurilor metalice ale eterilor ciclici, care sînt deschideri de ciclu de tip S_N1, cele de polimerizare controlată sînt în genere considerate deschideri de ciclu de tip S_N2.

Cei mai cercetaţi eteri ciclici din punct de vedere al polimerizării sînt cei cu 3,4 şi 5 termeni, ca oxidul de etilenă, oxidul de propilenă, trimetilenoxidul, tetrahidrofuranul.

În ceea ce priveşte polimerizarea oxidului de etilenă cu acizii Lewis (de ex. BF_3) în sisteme omogene, indiferent de concentraţia monomerului; ea conduce la polimeri cu mase moleculare cuprinse între 500—900. D. J. Worsfold şi A. M. Eastham [1599] au constatat că monomerul continuă să reacţioneze chiar după atingerea valorilor maxime ale masei moleculare, dar el formează de preferinţă dimeri ciclici de tipul dioxanului.

Scăzînd temperatura de polimerizare de la 30 °C la —20 °C s-a constatat o creştere a gradului de polimerizare de la 12 la 20, ceea ce sugerează că masa moleculară maximă observată poate fi într-o oarecare măsură corelată cu temperatura plafon.

În ce priveşte mecanismul polimerizării cationice a epoxizilor iniţiată cu BF_3, nu se poate afirma că este încă limpede [1600]; se consideră că epoxizii reacţionează cu BF_3 în eter anhidru formînd săruri de oxonium; acestea produc cu noi molecule de epoxizi săruri de trialchil oxonium:



[2—1153]

Ţinînd seama de această reacţie precum şi de cea de schimb a grupelor alchilice din sărurile de oxonium, se poate propune o schemă de polimerizare ce implică următoarele reacţii:

— (1) *inițierea* ca rezultat al legării H între compusul catalizator-cocatalizator și monomer cu formarea unei sări de oxonium interne;

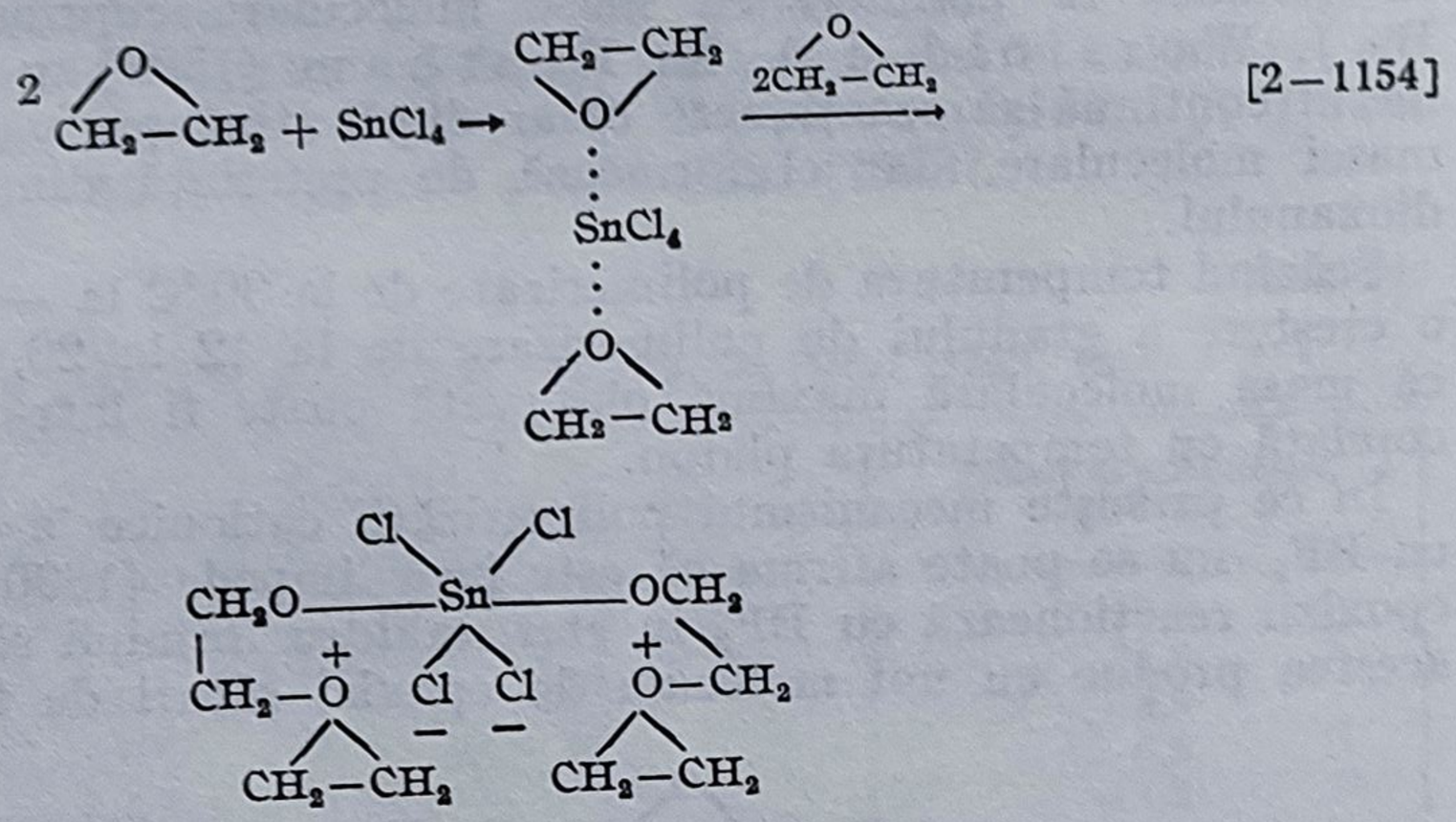
— (2) *creșterea lanțului* prin asocierea și adiția moleculelor de monomer la această sare internă — printr-o reacție identică cu inițierea — urmată de rearanjarea sării terțiare de oxonium rezultate, pentru a forma una de tip dialchil oxonium;

— (3) *întreruperea creșterii*, implicînd probabil o reacție de transfer de lanț intramoleculară cu formare de dioxan [1486].

Spre deosebire de acest caz, inițierea cu $SnCl_4$ produce polimer cu o viteză mai mare și cu mase moleculare de peste 20 000, deși energiile globale de activare a polimerizării sînt identice pentru ambii inițiatori.

G. A. Latremouille și colab. [1601] ca și A. M. Eastham [1602] constată din măsurătorile de viteză că fiecare moleculă de BF_3 inițiază numai un lanț macromolecular în timp ce $SnCl_4$ determină formarea a două lanțuri, iar masa moleculară a polimerului pare a fi controlată prin raportul monomer/catalizator.

În lumina acestei observații s-a propus un mecanism [1600] ce implică formarea unei sări interne duble de oxonium:

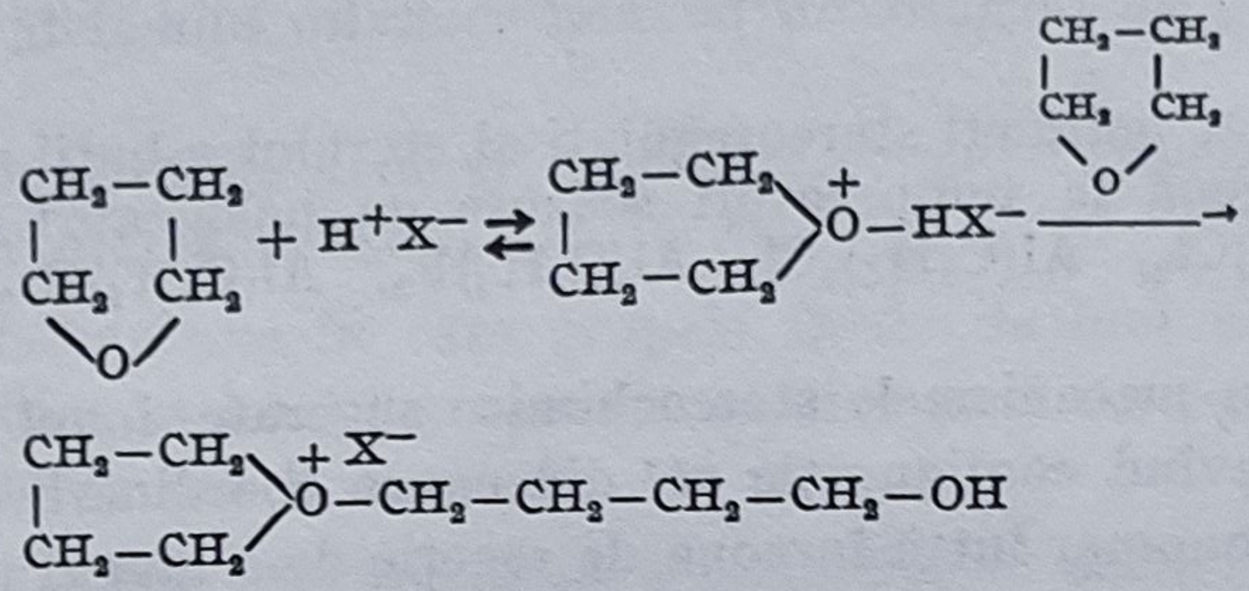


Alți acizi Lewis cu diferite grade de activitate în polimerizarea epoxizilor sînt:

$SbCl_3$, $AlCl_3$, $FeBr_2$, $FeCl_3$, BCl_3, $TiCl_4$, $ZnCl_2$.

Cercetările efectuate acum peste 30 de ani de către H. Meerwein [1486] constitue baza pentru cunoașterea reacțiilor specifice sărurilor de oxonium și a polimerizării eterilor ciclici. Astfel pentru polimerizarea catio-

nică a tetrahidrofuranului în prezenţa acizilor protonici s-a admis următorul mecanism :



[2—1155]

După cum se observă ionii de oxonium constitue — mai probabil decît cei de carbonium — grupările finale în astfel de reacţii de polimerizare.

Stabilitatea mai mare a ciclului de 5 termeni a tetrahidrofuranului micşorează atît reactivitatea cît şi temperatura plafon (65—80 °C) de polimerizare în comparaţie cu ciclurile cu 3 şi 4 termeni.

2.9.5.8.1. Polimerizarea cationică stereoregulată

Una dintre primele reacţii de polimerizare stereoregulată (recunoscută ca atare), este polimerizarea cationică a eterului izobutil vinilic iniţiată de BF_3 eterată în propan lichid [1603].

C. E. Schildknecht a comunicat încă în anul 1948 [1486] că poli-(vinil-izobutil-eterul) format prin conducerea acestei reacţii la temperaturi cuprinse între —80 °C şi —60 °C este cristalin şi această cristalinitate a fost corect atribuită unei aranjări regulate a grupelor alcoxi din lungul lanţului. Un an mai tîrziu s-au obţinut polimeri cristalini ai α, *p*-dimetilstirenului cu ajutorul $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, ca ulterior studiile să fie extinse şi la α-metilstiren [1604, 1606] · $SnCl_3$ furnizează de asemenea polimeri cristalini de α, *p*-dimetilstiren însă nu şi de α-metilstiren. În polimerizarea cu acest iniţiator H. Z. Friedlander şi W. M. Thomas [1604] au stabilit că variaţiile de temperatură şi dizolvant au un efect neînsemnat asupra cristalinităţii.

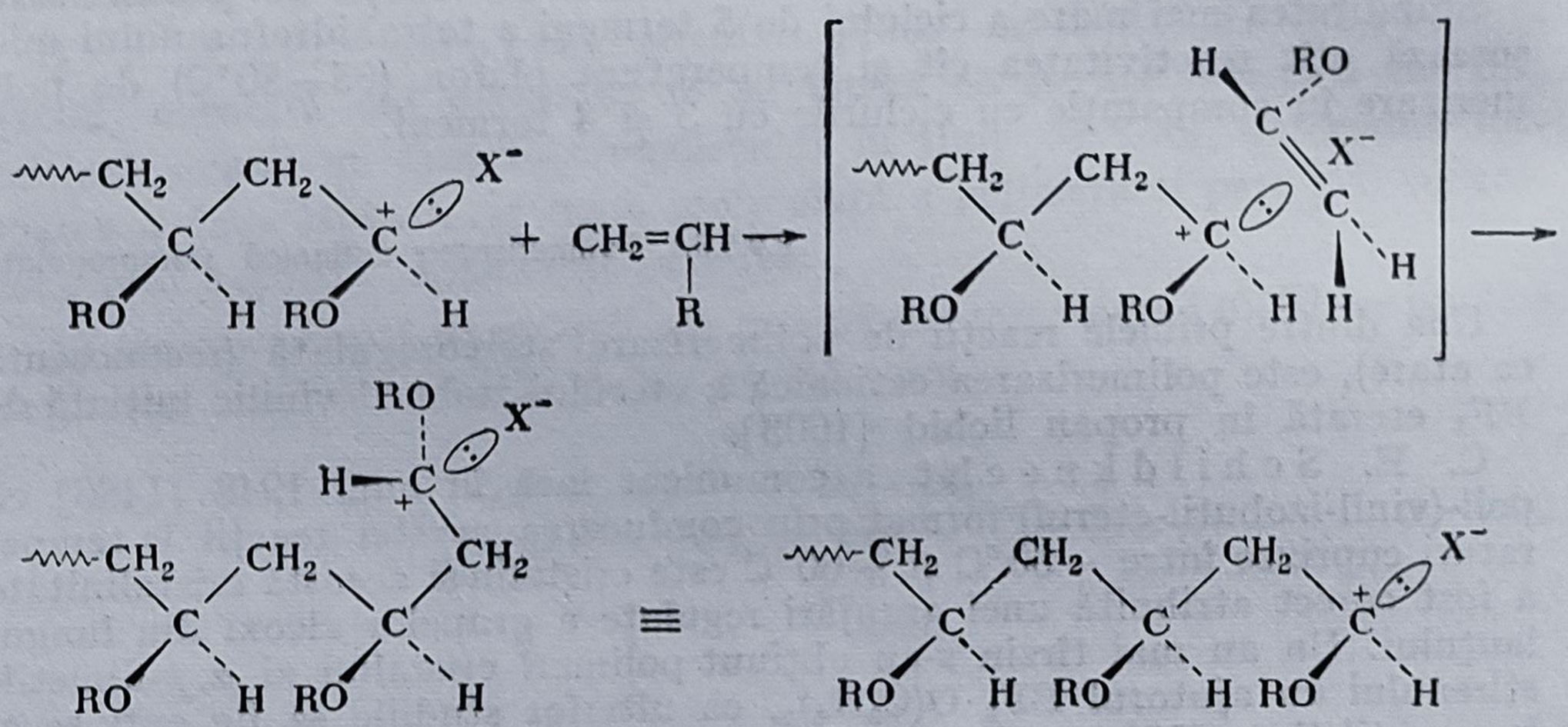
În special după anul 1948 s-au realizat compuşi macromoleculari cristalini prin polimerizarea cationică a eterilor vinilici în mediu omogen sau eterogen [1289] ; pentru polimerizarea eterilor vinilici ca cel metilic [1607], izopropilic, n-butilic [1608], t-butilic [1371, 1609], benzilic [1610], trimetilsililic [1611] s-au folosit în special acizii Lewis. S. Okamura şi colab. [1612] au demonstrat că în cazul eterului *t*-butilvinilic, funcţie de polaritatea dizolvantului se pot obţine polimeri *izotactici* şi *sindiotactici* ; de asemenea s-a constatat că gradul de disociere a perechii ionice finale are o deosebită influenţă asupra stereochimiei creşterii macrocationilor.

Pentru sinteza polimerilor izotactici sînt solicitaţi în special dizolvanţii nepolari ce favorizează atît formarea perechii ionice intime cît şi asocierea monomer-contraion [1613].

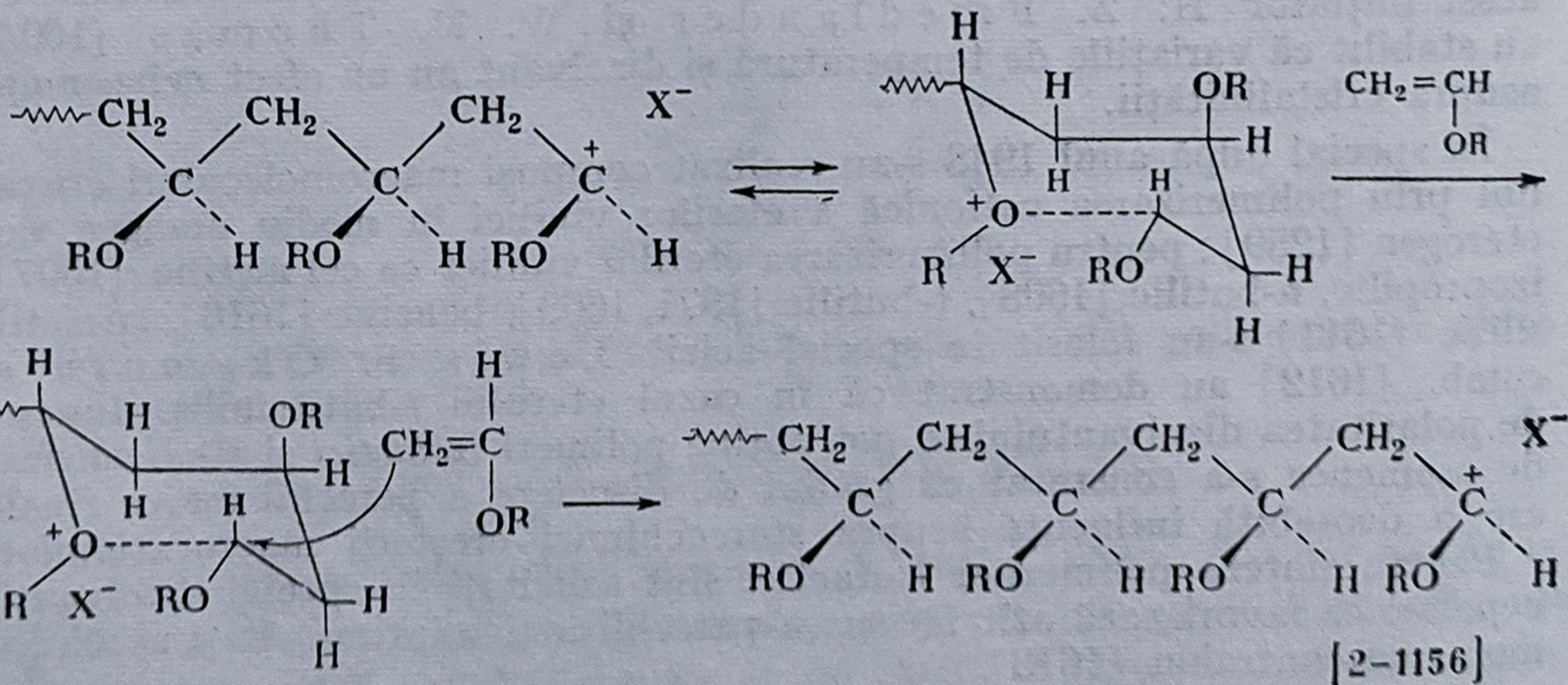
În majoritatea cazurilor polimerizarea este realizată la temperaturi scăzute într-un dizolvant nepolar, deşi cu eterul metil vinilic S. O k a m u r a şi colab. [1607] au obţinut un polimer cristalin numai în prezenţa cloroformului.

S-au sintetizat polimeri stereoregulaţi ai eterului *n*-butil vinilic prin polimerizare omogenă la temperaturi scăzute cu halogenuri organo-metalice ca: $Al(OC_2H_5)Cl_2$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al(C_2H_5)F_2$, $Al(C_2H_5)Br_2$, $Al(OC_2H_5)Cl_2$ [1614—1616].

Într-unul din mecanismele stereochimice sugerate, ionul carbonium este considerat ca avînd configuraţie sp^3 din cauza coordinării cu contraionul; molecula de monomer intră în zona de reacţie de-a lungul unui plan situat deasupra legăturii C—C a unei unităţi ce se repetă în lanţ:



sau prin coordinarea carbocationului cu grupa eterică:



[2-1156]

Pentru minimalizarea împiedicărilor sterice molecula de monomer intră cu o astfel de orientare spaţială încît grupa sa alcoxi şi grupa alcoxi a unităţii finale a macroionului crescător se află în poziţia de depărtare maximă [1617—1618].

Inserarea monomerului în acest mod între ionul carbonium şi contra ion determină aranjarea izotactică.

S-au propus mecanisme în care grupele finale de ioni carbonium formează prin coordinarea lor cu gruparea alcoxi a celei de a 3-a unităţi din lanţ, structuri ciclice din 6 termeni.

Pentru polimerizarea stereoregulată a olefinelor în scopul sintezei unor polimeri optic activi s-a folosit inducţia asimetrică.

G. Natta şi colab. [1619] lucrînd cu cocatalizatori baze Lewis optic active au reuşit să inducă asimetria în grupa substituentului de pe carbocatenă.

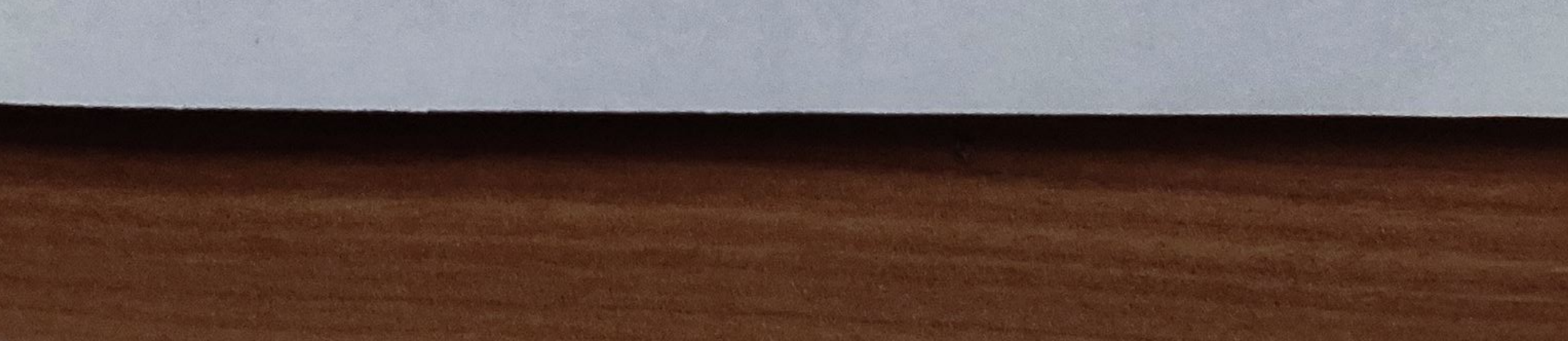
În tabela 206 sînt prezentaţi catalizatori folosiţi cu succes la polimerizarea asimetrică a benzofuranului.

Tabela 206

Polimerizarea asimetrică a benzofuranului cu $Al(C_2H_5)Cl_2$ [1619]

Cocatalizatorul asimetric	Temp. de polimerizare, °C	$[\eta]$ în toluen la 30°C	$[\alpha]_D$, în benzen
(—) β-Fenilalanină	— 75	0,6	—33,1
(—) β-Fenilalanină	— 75	0,75	—24,1
(+) β-Fenilalanină	— 75	0,7	+13,1
(+) Acid 10-camforsulfonic	— 75	1,4	— 3,8
(+) Tetrametilamoniu-10-camfor-sulfonat	— 75	0,5	— 2,4
(—) Brucină	—100	0,2	+ 2,8

M. Farina şi colab. [1620] ca şi R. C. Schulz şi colab. [1621] au obţinut polimeri optic activi de benzofuran, prin polimerizare cationică în prezenţa $Al(C_2H_5)Cl_2$:



[2–1157]

Din datele tabelei 206 se poate urmări eficacitatea unui contraion asimetric în inducerea unei reacţii de polimerizare asimetrică şi crearea de centrii activi în lanţul polimerului [1619]. Se constată că cel mai efectiv cocatalizator este (—) β-fenilalanina. Polimerii realizaţi prin astfel de reacţii, în soluţie sau topitură, nu-s cristalini, cel mai probabil, din cauza dificultăţilor de a se obţine conformaţii capabile de cristalizare.

2.9.5.9. Telomerizarea cationică

I. L. Kondakov a descoperit încă în anul 1892 reacţia dintre halogenurile alchilice şi compuşii nesaturaţi în prezenţa halogenurilor metalelor [1622]. El a găsit că *terţ*-alchil halogenurile reacţionează cu olefinele în prezenţa $ZnCl_2$ la temperatura camerei. Astfel, de exemplu clorura *terţ*-butilică formează cu izobutilena un produs de adiţie avînd un atom de clor la carbonul terţiar; în prezenţa $ZnCl_2$ sau mai uşor la încălzirea aductului se separă acid clorhidric şi se formează diizobutilena care, reacţionează mai departe — cu o altă moleculă de clorură *terţ*-butilică rezultînd triizobutilenă, ş.a.m.d.

$$(CH_3)_3CCl + CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}} \rightarrow (CH_3)_3CCH_2CCl(CH_3)_2 \xrightarrow[-HCl]{}$$

*diizo*butilenă $\xrightarrow[-HCl]{+(CH_3)_3CCl}$ triizobutilenă, etc.

În mod analog decurge interacţiunea dintre clorura *terţ*-amilică şi trimetiletilenă.

Mai recent R. Maurel şi M. Bechet [1623] au studiat comportarea a zece diferite cloruri *terţ*-alchilice (C_6—C_7) în reacţia cu etilena în prezenţa $AlCl_3$.

A. P. Mesceriakov, E. I. Erziutova şi A. O. Petrov [1624] s-au ocupat de reacţia dintre clorurile *terţ*-alchilice şi o serie de olefine în prezenţa $ZnCl_2$.

Ia. M. Pauşkin şi I. G. Mirgaleev [1625] cercetînd interacţiunea α-clor-etilbenzenului cu propilene în prezenţa BF_3 eterate constată formarea alături de simpli aducţi a unor produse de adiţie cu două şi mai multe molecule de propilenă. Este evident că o parte din propilenă alchilează nucleul deoarece la oxidare se separă un amestec de acizi ftalici. Autorii consideră că reacţia decurge pe seama protonului din poziţia α, astfel:

$$C_6H_5{-}\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{CH}}{-}CH_3 + CH_3CH{=}CH_2 \rightarrow C_6H_5{-}\underset{\displaystyle CH_3CH_3}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}{-}\overset{|}{CH}}}{-}CH_3 \qquad [2-1158]$$

Alături de cloruri, la reacţia cu olefinele pot lua parte bromuri şi floruri ; olefinele ce reacţionează astfel sînt destul de numeroase ; cele cuprinse între propilenă şi octadecenă.

S-au descris de asemenea produse de interacţiune cu stirenul şi derivaţii săi. În toate cazurile, aşa cum se poate observa şi din exemplul de mai jos, reacţia decurge după regula lui Marcovnikov :

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + C_6H_5-CH=CH_2 \rightarrow C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-C_6H_5 \qquad [2-1159]$$

Din exemplul dat şi altele existente în literatură [1622] se poate conchide că reacţia alchilhalogenurilor cu olefinele decurge în multe cazuri sub forma telomerizării. Din nefericire în nici una dintre cercetările existente nu s-a studiat influenţa structurii compuşilor iniţiali asupra raportului produselor de telomerizare, deşi astfel de date prezintă un interes deosebit.

În afară de olefine pot telomeriza cationic halogenolefinele (clorura de vinil, 1,2-diclorpropena), dienele, (butadiena, izoprenul), compuşi cu legătură triplă (acetilena, vinilacetilena), acetalii cetenelor, etc.

G. Kabas şi R. Gabler [1626] au efectuat un studiu detaliat privind influenţa mai multor factori ca : natura catalizatorului, temperatura, raportul reactanţilor, asupra naturii telomerilor formaţi, plecînd de la butadienă şi clorura *terţ*-butilică.

Parte din datele obţinute sînt prezentate în tabela 207.

Tabela 207

Dependenţa randamentului produselor de telomerizare a butadienei cu clorura *terţ*-butilică de natura catalizatorului [1626]*

Natura catalizatorului	Conversia, %	Randamentul telomerilor, %		
		$n = 1$	$n = 2$	$n > 2$
$HClO_4$	21	—	—	100
$TiCl_4$	30	1	38	61
$AlCl_3$	60	9	6	85
$SnCl_4$	59	13	6	81
$ZnCl_2$	37	58	19	23
$BiCl_3$	64	60	22	18

* Reacţia s-a efectuat timp de 5 zile la temperatura de 20—25°C. La 0,45 moli clorură s-au luat 0,3 moli butadienă şi 0,5 g catalizator.

În ce priveşte mecanismul telomerizării cationice, menţionăm că K. V. Leets şi M. G. Barhudarian [1622] au privit telomerizarea compuşilor nesaturaţi cu derivaţii halogenaţi ca decurgînd printr-un mecanism treptiform şi în consecinţă au explicat prin această optică toate legile sale.

Datele literaturii de specialitate evidenţiază o importantă deosebire între caracterul telomerizării compuşilor 1,3-dienici cu halogenurile alchilice primare, secundare sau terţiare [1627]. Dacă în primele două cazuri reacţia decurge cu formarea în exclusivitate a unor telomeri superiori, halogenurile alchilice terţiare produc de preferinţă aducţi primari. O comportare asemănătoare s-a constatat şi în cazul telomerizării dienelor cu derivaţii halogen-alilici.

În timp ce clorura secundară (hidroclorura de piperilenă), reacţionează cu formarea în principal a produselor de adiţie primară, clorurile primare (hidroclorura de cloropren) conduc la telomeri cu un număr mare de unităţi structurale. Această observaţie este valabilă şi pentru izomerii hidrocloruraţi ai butadienei şi izoprenului deşi ei reacţionează în special sub forma cationilor primari.

Dacă telomerizarea ar decurge după un mecanism treptiform, atunci la reacţia izoprenului cu hidroclorura piperilenei sau cu însuşi izoprenul ar trebui să se obţină produse cu un acelaşi grad de telomerizare, deoarece mobilitatea clorului în hidroclorurile iniţiale şi în aducţii ce se formează trebuie să fie aceeaşi:

$$CH_3CH{=}CHCHCH_3 + CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2 \rightarrow$$

$$CH_3CH{=}CH{-}CHCH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2Cl \qquad [2-1160]$$

$$CH_3C(CH_3){=}CHCH_2Cl + CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2 \rightarrow CH_3C(CH_3){=}CHCH_2CH_2{-}C(CH_3){=}CHCH_2Cl$$

În realitate se obţin rezultate total diferite unul de celălalt.

În mod analog, dacă se compară mobilitatea clorului în aducţii hidroclorurii piperilenei la propilenă şi izobutilenă,

$$CH_3CH{=}CHCH{-}CH_2CHCH_3 \qquad CH_3CH{=}CH{-}CHCH_2CCl(CH_3){-}CH_3$$

cu clorurile terţiare, mult mai reactive, se obţin la telomerizare cu izobutilena polimeri înalţi ce ar trebui să fie formaţi în cantitate mai mare în comparaţie cu cantitatea de propilenă. Datele experimentale nu confirmă astfel de consideraţiuni.

Aceste argumente pledează în favoarea faptului că reacţia de telomerizare cationică a derivaţilor alilici halogenaţi cu olefinele trebuie să decurgă după un mecanism înlănţuit şi prin urmare este diferită de polimerizarea cationică, aşa precum telomerizarea anionică a acizilor carbonici cu compuşii nesaturaţi este diferită de polimerizarea anionică [1622]. De aceea

se poate presupune că mecanismul telomerizării cationice, de exemplu a butadienei cu hidroclorura de piperilenă este următorul:

Inițierea:

$$2CH_3CH{=}CHCHCH_3 + SnCl_4 \rightarrow 2CH_3CH{=}CHCH^+ + SnCl^{a-} \qquad [2-1161]$$

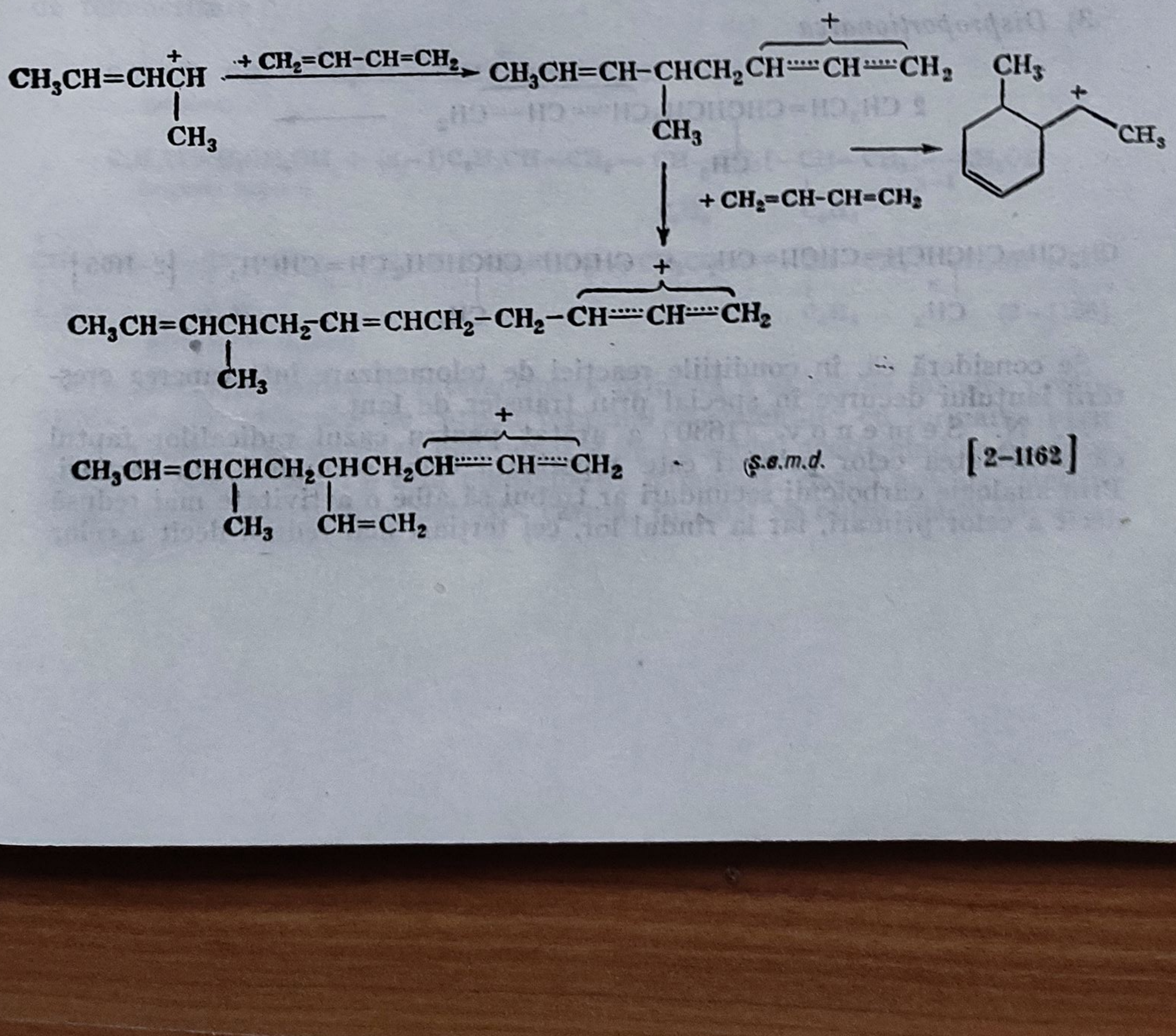
(Cl / CH_3)

Deşi H. C. Brown şi W. J. Wallace [1628] au dovedit că ionizarea are loc numai într-o măsură scăzută, s-a emis ipoteza că în cazul compuşilor asemănători trifenilclormetanului se poate produce o scindare totală a legăturii slabe C—Cl. Este evident că ionizarea compuşilor alilici, halogenaţi poate avea loc de asemeni într-o măsură accentuată, iar carbocationii formaţi se pot stabiliza pe seama conjugării cu legătura dublă. Cationul monomerului, ca şi un macrocation în cazul polimerizării, în lumina ultimelor date, poate reacţiona nu sub forma perechii ionice (ion-contraion legaţi prin forţe electrostatice), ci după cum a arătat B. L. Erusalimski [1629] sub forma cationului liber.

După activitatea în formarea sărurilor carbocationice, catalizatorii obişnuiţi pot fi înşiraţi astfel:

$$AlCl_3 > ZnCl_2 > SnCl_4 > SiCl_4 > SbCl_3$$

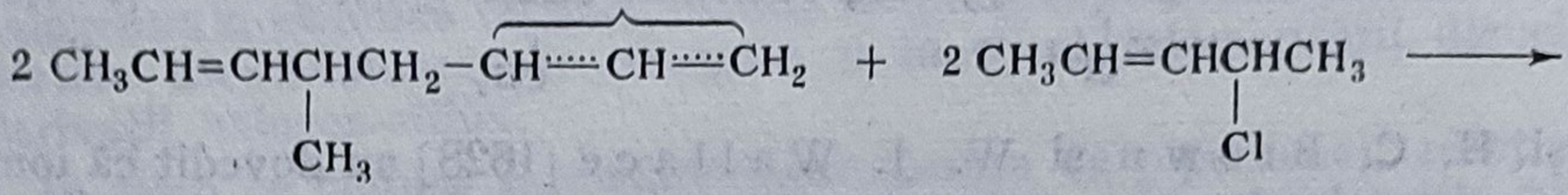
Creşterea lanţului implică interacţiunea carbocationului cu moleculele de butadienă şi formarea unui nou carbocation ce reacţionează mai departe cu o nouă moleculă de butadienă sau cu dubla legătură determinînd ciclizarea:



s.a.m.d. [2–1162]

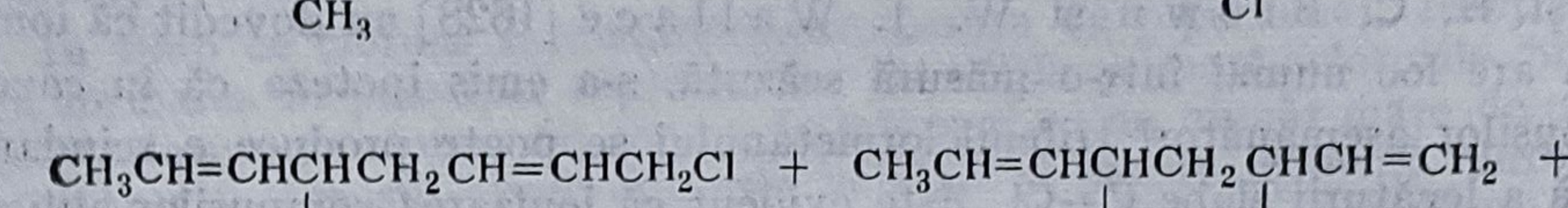
Întreruperea creșterii lanțului se poate produce prin transfer de lanț către telogen, prin refacerea catalizatorului sau prin disproporționare, așa cum se arată în cele ce urmează:

1) Transfer de lanț către telogen:



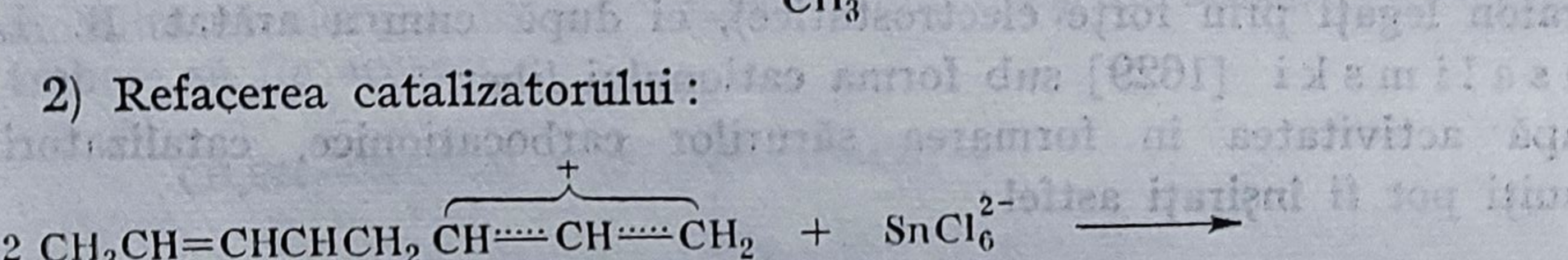
[2-1163]

2) Refacerea catalizatorului:



[2-1164]

3) *Disproporționarea*



[2-1165]

Se consideră că, în condițiile reacției de telomerizare întreruperea creșterii lanțului decurge în special prin transfer de lanț.

N. N. Semenov [1630] a arătat pentru cazul radicalilor faptul că activitatea celor primari este superioară celor secundari sau terțiari. Prin analogie carboionii secundari ar trebui să aibe o activitate mai redusă decît a celor primari, iar la rîndul lor, cei terțiari mai redusă decît a celor

BIBLIOTECA Facultății de Chimie

secundari. De aceea viteza de creştere a lanţului ar trebui să fie pentru cationii secundari mai redusă decît pentru cei primari şi pentru cei terţiari mai mică decît pentru cei secundari; drept consecinţă transferul de lanţ trebuie să se producă într-o măsură mai mare în cazul cationilor terţiari.

Dacă se extind toate aceste considerente asupra cationilor alilici şi cunoscînd că activitatea lor trebuie să fie mai scăzută decît a celor saturaţi, se explică de ce în cazul compuşilor alilici halogenaţi se obţin produse primare de adiţie în cantităţi sensibile atunci cînd se folosesc nu numai halogenuri secundare ci şi primare.

Mecanismul înlănţuit al telomerizării explică de ce în cazul izobutilenei se formează tri- şi tetra-metiletilene, produse primare de adiţie. Evident că un rol important îl joacă şi factorii sterici.

Un caz interesant de telomerizare îl constitue cel ce are la bază reacţia H. J. Prins dintre olefine, aldehida formică şi acizi minerali. Ea decurge în prezenţa catalizatorilor acizi şi conduce la formarea 1,3-diolilor [1631]. Astfel la interacţiunea stirenului cu o soluţie apoasă de aldehidă formică în prezenţa acidului sulfuric la temperatura de —93°C se formează 1-fenil-1,3-propandiolul [1632]. Dacă însă se conduce reacţia într-o soluţie de acid acetic iau naştere telomeri diacetat α,ω-glicolici ce corespund formulei generale:

$$CH_3COOCH_2-[CH_2\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}H]_n-OCOCH_3$$

D. D. Coffman şi E. L. Jenner [1633] au demonstrat că efectuarea reacţiei în prezenţa BF_3 la temperatura de 25°C conduce la un amestec de telomeri avînd un număr diferit de unităţi structurale alături de care se află şi simplii telomeri pe bază de stiren şi acid acetic.

Pentru cazul stiren-aldehidă formică, L. Hesling şi colab. [1634, 1935] ca şi L. J. Dolby şi colab [1636] au propus următorul mecanism de telomerizare:

$$C_6H_5CH=CH_2 + \overset{+}{C}H_2OH \rightarrow C_6H_5\overset{+}{C}HCH_2CH_2OH$$

(iniţierea)

$$C_6H_5\overset{+}{C}HCH_2CH_2OH + (n-1)C_6H_5CH=CH_2 \rightarrow \overset{+}{C}H(C_6H_5)-CH_2[-CH(C_6H_5)-CH_2]_{n-1}-CH_2OH$$

(creşterea lanţului)

$$\overset{+}{C}H(C_6H_5)-CH_2-[-CH(C_6H_5)-CH_2]_{n-1}-CH_2OH + CH_3COOH \rightarrow CH_3COO-[-CH(C_6H_5)-CH_2]_n-CH_2OH + H^+$$

(întreruperea creşterii) [2—1166]

Primul stadiu constă în interacţiunea primară a aldehidei formice protonizate asupra atomului de carbon terminal al stirenului cu formarea unui carbocation ce reacţionează mai departe fie cu acidul acetic cînd se produce primul telomer, fie cu o altă moleculă de monomer. Astfel are loc esterificarea hidroxilului primar datorită căruia, în final se obţin diacetaţii α,ω-glicolici.

În mod analog decurge telomerizarea izoprenului cu aldehida formică în prezența acidului acetic; utilizîndu-se drept catalizator BF_3 eterată se obțin telomeri cu 1—15 unități structurale. S-a demonstrat că folosirea în reacție a anhidridei acetice determină o creștere a conversiei telomerizării.

Literatura este bogată în date privind telomerizarea compușilor nesaturați în prezența unor telogeni ca eterii α-halogenați, cloruri acide, acizi carbonici, acetali, esteri ai acizilor carbonici, etc.

În ce privește aplicarea în practică a produselor telomerizării, prezintă o deosebită importanță în special α-olefinele ce posedă atomi de carbon cuaternari și se formează prin dehidroclorurarea aducților olefinelor cu halogenuri *terț*-alchilice. Astfel de compuși sînt monomerii utilizați la obținerea prin sinteză Ziegler-Natta a unor polimeri cristalini caracterizați printr-o temperatură de fuziune ridicată. De exemplu, poli-(terț-butiletilena) are o temperatură de fuziune de circa. 300 °C [1637], poli-(vinil-ciclohexanul) 325 °C [1622], iar poli-(vinilmetilciclohexanul) 276—355 °C [1622].

Importanță practică au de asemenea hidrocarburile saturate ce conțin atomi de carbon cuaternari (combustibili cu cifră octanică ridicată). S-a propus ca astfel de compuși să fie sintetizați prin interacțiunea etilenei cu halogenuri *terț*-alchilice, cu schimbarea în ultimele a halogenului cu atomul de hidrogen; această modificare se efectuează fie recurgînd la compuși organo-magnezieni, fie la acțiunea pulberii de zinc în mediu de alcool izopropilic.

Una dintre reacțiile cu largi perspective de aplicare este și cea de obținere a citralului sintetic prin telomerizarea izoprenului cu derivatul său hidroclorurat. Citralul constitue materia primă pentru sinteza unor compuși utilizați în parfumerie și industria farmaceutică, ca de exemplu ionona, hidroxicitronelalul, vitamina A, etc.

Produsele de adiție a diferiților α-cloreteri cu compuși nesaturați se folosesc ca ierbicide, iar cei rezultați din telomerizare cu participarea α-cloreterilor pot fi utilizați drept dizolvanți, agenți de extracție, plastifianți.

2.9.6. COPOLIMERIZAREA CATIONICĂ

În comparație cu literatura foarte bogată privitoare la copolimerizarea radicalică, se cunosc foarte puține date privind rolul efectelor de rezonanță, steric și polar în diferiți monomeri, asupra rapoartelor de reactivitate în copolimerizarea cationică.

Efectele de rezonanță și polar, au fost studiate de către Y. Okamoto și H. C. Brown [1638] pentru copolimerizarea stirenului cu o serie de monomeri substituiți ai acestora, inițiator fiind $SnCl_4$; datele se încadrează perfect în sistemul Hammett dacă se trasează variația lg $1/r$, față de valorile σ^+ ale substituienților. După cum au demonstrat C. G. Overberger și colab. [1639] ca și A. V. Tobolsky și colab. [1640] constantele

normale σ- ale substituenților nu dau o bună coincidență pentru *p*- și *m*-*metoxi*stiren.

J. P. Kennedy [1641] a constatat că valoarea lui ρ este în această reacție —2,03, deci considerabil mai mică decît cea obținută pentru reacțiile cele mai simple de substituție S_N1 ce implică ioni carbonium [1638]. În mod asemănător, J. F. Dunphy și C. S. Marvel [1642] au găsit pentru ρ valoarea —1,44 în cazul copolimerizării eterului vinil-2-cloretilic cu trei compuși stirenici substituiți.

Efectele sterice au fost semnalate de C. G. Overberger și colab. [1643] care le-au remarcat în cazul copolimerizării cationice a unor monomeri derivați de stiren-alchil substituiți, cu *p*-clor-stiren ; rapoartele de reactivitate sînt prezentate în tabela 208.

Tabela 208

Efecte sterice la copolimerizarea alchil-stirenilor (M_2) cu *p*-clor-stirenul (M_1). Inițiator $SnCl_4$ în $C_6H_5—NO_2$: CCl_4 (1 : 1) la 0°C. [1643]

Substituentul în stiren	r_1	r_2
α-CH_3	0,35	15
p-CH_3	0,22	4,5
p-C_2H_5	0,29	4,1
Stiren (inițiator $AlBr_3$)	0,34	2,0
Trans β-CH_3	0,74	0,32
Cis β-CH_3	1,0	0,32
α-C_2H_5	0,88	0

Se remarcă în tabel din punct de vedere al influențelor sterice valorile mai mici r_2 pentru cei doi izomeri ai β-metil-stirenului. Aceste olefine ca și virtual toate etilenele disubstituite simetric nu manifestă nici o tendință de a homopolimeriza radicalic. Pe de altă parte s-a demonstrat capacitatea acestor olefine de a homopolimeriza printr-un mecanism carbocationic (exemplul dioxanului) care în urma inițierii cu BF_3 formează polimeri cu masă moleculară ridicată. N. D. Field [1644] a dovedit incapacitatea acestui monomer de a polimeriza radicalic.

Valoarea mai scăzută a lui r_1 pentru izomerul *trans* în comparație cu *cis*-β-metil-stirenul indică o reactivitate mai mare a primului cu ionul carbonium al *p*-clor-stirenului. Ea poate fi explicată prin inhibarea sterică din izomerul *cis* față de realizarea coplanarității pentru stabilizarea ionului carbonium incipient în starea de tranziție a reacției de adiție.

În afară de structura monomerului copolimerizarea este influențată de natura dizolvantului, a contraionului și de temperatură.

Precum se vede în tabela 209 natura dizolvantului are o influență importantă asupra valorilor rapoartelor de copolimerizare [1640, 1645, 1646].

În studii efectuate de C. G. Overberger și colab. [1647] se evidențiază că în primele cazuri efectul dizolvantului este foarte mic sau chiar nul; un exemplu îl oferă copolimerizarea stirenului cu *p*-clorstiren cînd rapoartele de copolimerizare rămîn invariabile pentru

Tabela 209

Influenţa naturii dizolvantului asupra rapoartelor de reactivitate în reacţiile de copolimerizare cationică [1640 ; 1645, 1646]

Sistemul de comonomeri	Dizolvantul	Const. dielectrică	r_1	r_2
Izobutilenă (M_1) *p*-clor-stiren (M_2) *a)*	Benzen	2,3	12,2	2,8
	Nitrobenzen	36,0	8,6	1,3
	n-hexan	1,8	1,1	1,0
Izobutilenă (M_1)-*p*-clor-stiren *b)*	Benzen	2,3	1,1	0,99
	1,2-dicletan	9,7	2,8	0,89
	Nitrobenzen	36	15	0,53
	Nitrometan	38	22	0,73
	Toluen	2,4	1,2	5,5
Izobutilenă (M_1)-α-metilstiren (M_2) *c)*	Clorură de metilen	9,1	0,3	1,7
Stiren (M_1) *p*-metoxi-stiren (M_2) *d)*	Nitrobenzen-$-CCl_4$(1 : 1)	—	0,12 ; 0,38	14 ; 12
	CCl_4	2,3	0,05 ; 0	46 ; 31
	Toluen	2,4	0,01—0,33	72 ; 12
	Nitrobenzen	36	0,48 ; 0,22	5,6 ; 7,6
Stiren (M_1) 3,4-diclor-stiren (M_2) *e)*	CCl_4	2,3	2,8	0,45
	Nitrobenzen	36	3,5	0,0
Stiren (M_1) cloropren (M_2) *f)*	Benzen	2,3	6,9	0,04
	Nitrobenzen	36	16	0,065
Stiren (M_1)-cloropren (M_2) *g)*	*n*-hexan	1,8	13	0,06
	Nitroetan	30	33	0,15

a) $SnCl_4 \cdot H_2O$ la 0°C
b) $AlBr_3 \cdot H_2O$ la 0°C
c) $TiCl_4 \cdot H_2O$ la —78°C
d) $TiCl_4 \cdot H_2O$ la 0°C
e) $AlCl_3 \cdot H_2O$ la 0°C
f) $AlBr_3 \cdot H_2O$ la 0°C
g) $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ 0°C

un domeniu larg de valori ale constantei dielectrice (2,2—29,7). S-a postulat că reactivitatea ridicată a ionilor carbonium de *p*-clor-stiren exclude orice influenţă a dizolvantului.

Pentru unele reacţii de copolimerizare ale stirenului, datele din tabela 209 indică faptul că rapoartele de reactivitate ale ambilor comonomeri se modifică mai mult sau mai puţin uniform, crescînd cu constanta dielectrică a dizolvantului. Spre deosebire de acestea, în reacţiile de copolimerizare ale izobutilenei (M_1) cu *p*-clorstirenul (M_2), r_1 creşte şi r_2 scade, cu creşterea constantei dielectrice. Aceste variaţii se dau pe seama competiţiei ce ar exista între cei doi monomeri şi dizolvant la solvatarea contraionului [1645]. S-a sugerat că în dizolvanţii cu constantă dielectrică joasă solvatarea contraionului de către monomer este însemnată, iar *p*-clor-stirenul avînd polaritatea mai mare poate solvata mai eficient contraionul decît izobutilena.

Pe măsură ce constanta dielectrică a dizolvanţilor creşte, disocierea perechii ionice este mai mare, dar solvatarea ionului mai puţin însemnată şi reactivitatea monomerului devine controlabilă.

K. F. O'Driscoll şi colab. [1648] ca şi S. Okamura şi colab. [1649] explică această comportare prin influenţele concomitente ale dizol-

vantului și contraionului asupra desfășurării copolimerizării. Această teză ia în considerație variațiile de solvatare a monomerului de către perechea ionică. Se crede că adiția monomerului este precedată de formarea unui complex reversibil cu perechea ionică, dar constantele de echilibru (K) pentru complexul fiecărui monomer determină atît viteza globală de creștere (k_0) cît și rapoartele de reactivitate:

$$P_n^+ A^- + M \overset{K}{\rightleftharpoons} (P_n M)^+ A^- \xrightarrow{k} P_{n+1}^+ A^- \qquad [2-1167]$$

$$k_0 = \frac{kK}{K[M] + 1}$$

În consecință, condițiile de reacție care definesc competiția dintre cei doi monomeri la formarea complexului influențează selectivitatea, monomerul cu o capacitate mai mare de complexare, va fi incorporat în copolimer într-o proporție mai mare.

Se știe că în copolimerizarea radicalică, temperatura are o influență importantă asupra rapoartelor de reactivitate. La copolimerizarea cationică s-au [1579, 1643, 1650, 1651] precizat (tabela 210) variații neobișnuit de mari ale acestor rapoarte cu temperatura de reacție.

Tabela 210

Efectul temperaturii de reacție asupra rapoartelor de reactivitate [1486]

Comonomerii	Temp. de reacție, °C	Dizolvantul	r_1	r_2	Catalizator
Acenaftilen (M_1) — [1650] *n*-Butil-vinil-eter (M_2)	30 0	Benzen sau toluen	0,38	1,3	$BF_3(OC_2H_5)_2$
		Benzen sau toluen	0,24	4,2	$BF_3(OC_2H_5)_2$
	—20	Benzen sau toluen	0,14	6,0	$BF_3(OC_2H_5)_2$
	—78	Benzen sau toluen	0,04	20,0	$BF_3(OC_2H_5)_2$
p-Metoxistiren (M_1)	30	$CHCl_3$	2,9	0,35	$BF_3(OC_2H_5)_2$
o-Metoxistiren (M_2) [1579]	—20	$CHCl_3$	3,9	0,35	$BF_3(OC_2H_5)_2$
	—50	$CHCl_3$	6,4	0,45	$BF_3(OC_2H_5)_2$
α-Metilstiren (M_1)					
p-Clorstiren (M_2) [1643, 1654]	0	CCl_4	15	0,35	$SnCl_4$
	—78	CCl_4	28	0,12	$SnCl_4$

În reacțiile de copolimerizare ale *p*-metoxistirenului cu *o*-metoxistiren, rapoartele de reactivitate cresc cu micșorarea temperaturii, indicînd faptul că energia de activare a heteroadiției este superioară homoadiției celor doi comonomeri. În cazul sistemului acenaftilen (M_1)-*n*-butil-vinil-eter (M_2), r_1 descrește și r_2 crește cu scăderea temperaturii, ceea ce demonstrează că energia de activare a adiției oricărui ion carbonium la acenaftilenă este

mai mare decît la eterul *n*-butilvinilic. Explicaţia este în concordanţă cu valoarea mare (12,5 kcal mol^{-1}) a energiei de activare la homopolimerizarea acenaftilenei [1650].

J Rehner şi colab. [1652] au stabilit pentru copolimerizarea stirenului cu izobutilena în clorură de metil, cu iniţiator $AlCl_3$, de asemenea, că ambele rapoarte de reactivitate descresc prin micşorarea temperaturii.

Natura iniţiatorului nu influenţează sensibil valorile rapoartelor de reactivitate în copolimerizare radicalică, dimpotrivă, în cea cationică ea determină structura contraionului care, la rîndul său afectează simţitor valorile reactivităţilor.

Intensitatea acestei influenţe este reţinută în tabela 211 (date obţinute de către R. E. Florin [1653] la copolimerizarea stirenului cu 3,4-diclorstirenul în CCl_4, de A. V. Tobolsky şi colab. [1640] la copolimerizarea stirenului cu *p*-metoxistirenul şi de C. G. Overberger şi colab. [1645] pentru cazul izobutilenă-*p*-clor-stiren). Este evident din tabelă că o schimbare a contraionului poate determina modificări de valori ale rapoartelor de reactivitate.

C. G. Overberger şi colab. [1654] au semnalat totuşi că la copolimerizarea stirenului cu *p*-clor-stirenul în amestecul CCl_4-nitrobenzen, rapoartele de reactivitate rămîn invariabile dacă iniţierea se face cu $AlBr_3$, $FeCl_3$, $TiCl_4$ sau $SnCl_4$. În cazul $TiCl_3$ folosirea drept cocatalizator a H_2O sau CCl_3—COOH nu are de asemenea nici un efect asupra rapoartelor de reactivitate.

Deosebirile în comportarea diferiţilor catalizatori nu pot fi puse pe seama poziţiei metalului într-o grupă sau alta a sistemului periodic. Se pare că asupra vitezelor de homoadiţie şi heteroadiţie acţionează gradul de asociere a perechii ionice, precum şi capacitatea contraionului de a forma complex cu monomerul.

Tabela 211

Influenţa naturii contraionului asupra valorilor rapoartelor de reactivitate [1653]

Comonomerii	Temp. reacţie, °C	Dizolvantul	Catalizatorul	r_1	r_2
Stiren (M_1)-3,4-diclorstiren (M_2)	0	CCl_4	$SnCl_4$	3,1	0,48
	0	CCl_4	$AlCl_3$	3,0	0,47
	0	CCl_4	$AlBr_3$	6,8	0,0
	0	CCl_4	$TiCl_4$	7,2	0,38
	0	CCl_4	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	5,9	0,27
Stiren (M_1)-*p*-metoxistiren	0	$C_6H_5NO_2$-CCl_4(1 : 1)	$SnCl_4$	—0,03	24,00
	0	$C_6H_5NO_2$-CCl_4(1 : 1)	$AlCl_3$	0,34	11,00
	0	$C_6H_5NO_2$-CCl_4(1 : 1)	$TiCl_4$	0,12 ; 0,38	14 ; 12
Izobutilenă (M_1)-*p*-Clorstiren (M_2)	0	$C_6H_5NO_2$	$AlBr_3$	14,9	0,53
	0	$C_6H_5NO_2$	$SnCl_4$	8,6	1,3
	0	Benzen	$AlBr_3$	1,14	0,99
	0	Benzen	$SnCl_4$	12,2	2,8

2.9.7. BLOCCOPOLIMERIZAREA

O metodă spre a verifica practic durata vieţii macroanionilor de polistiren constă în adăugarea izoprenului în mediu de reacţie ; în aceste condiţii rezultă bloccopolimeri de stiren şi izopren. Ulterior s-au sintetizat pe aceeaşi cale, variate tipuri de bloccopolimeri plecînd de la următoarele grupe de monomeri : stiren cu acrilaţi, metacrilaţi, acrilonitril sau metacrilonitril ; metacrilat de metil cu diferiţi acrilaţi, cu metacrilaţi sau acrilonitril ; stiren cu oxid de etilenă, dimetilsiloxan sau vinilpiridină ; blocterpolimerul stiren-metacrilat de metil-acrilonitril, etc. [1655—1659].

S. Schlick şi M. Levy [1660] au sintetizat bloccopolimeri de stiren-izopren, conţinînd 3, 5, 7 sau 9 secvenţe alternante. Aceşti copolimeri se deosebesc prin dimensiunile lanţurilor şi solubilitate.

Cercetările lui R. K. Graham şi colab. [1661] stabilesc că polimerii vii de metacrilat de metil nu adiţionează stiren spre a forma bloccopolimeri ; această observaţie pune sub semnul întrebării unele date mai vechi privind obţinerea copolimerilor cu astfel de monomeri.

Într-o altă lucrare R. K. Graham şi colab. [1655] semnalează o regulă privind tendinţa grupelor finale anionice ale unui monomer de a iniţia polimerizarea unui alt monomer ; din acest punct de vedere seria realizată ar fi aproximativ paralelă cu ordinea de creştere a valorilor *e* din Q-*e* a copolimerizării prin radicali liberi. Astfel macroanionii de metacrilat de metil ($e = 0{,}4$) iniţiază polimerizarea izopropilacrilatului ($e \simeq 0{,}6$) şi pe cea a acrilonitrilului ($e = 0{,}4$) însă nu şi a stirenului ($e = -0{,}8$).

L. J. Fetters [1662] publică recent o trecere în revistă a metodelor de sinteză a bloccopolimerilor prin polimerizare anionică omogenă şi punctează formarea unor astfel de copolimeri şi prin alte căi.

Bloccopolimerii pot fi în principiu formaţi prin cuplarea a doi homopolimeri „vii" prin intermediul unui agent bifuncţional :

$$\sim\!\!\sim A^- + \sim\!\!\sim B^- + X-R-X \rightarrow \sim\!\!\sim A-R-B\sim\!\!\sim$$

În cazul cînd compusul bifuncţional este un oligomer al unui al 3-lea monomer se pot forma terpolimeri sandwich [1663].

Ca agenţi de cuplare s-au folosit eterul diclormetilic şi cel dibrometilic, dibrombutanul [1664], α,α'-diclor-*p*-xilenul [1663], fosgenul [1665] şi divinilbenzenul [1663].

N. Yamazaki şi colab. [1666] au sintetizat bloccopolimeri cu lungime controlată prin cuplarea macrodianionilor (crescători la ambele extremităţi) de poli-(α-metil-stiren) cu α,ω-dibrom-polietilenă. Mai recent, D. H. Richards şi colab. [1667—1668] au sintetizat copolimeri regulaţi pe bază de 1,1—difeniletilenă cu ajutorul α,ω — dibromurilor.

2.9.8. OBȚINEREA COPOLIMERILOR GREFAȚI

Procesele ionice de copolimerizare grefată au loc prin două metode generale:

a) inițierea ionică (anionică, cationică, radical-ionică), și

b) dezactivarea ionică.

Prima categorie de reacții utilizează poliionii sau poliradicalionii drept centrii de inițiere, iar a doua polimeri ω sau α, ω-ionici ce sînt dezactivați de către suporții macromoleculari purtători de funcțiuni adecvate. Caracteristica comună și esențială a acestor două metode constă în prezența polimerului suport care prin natura sa imprimă atît mecanismul cît și particularitățile procesului de sinteză.

Termenul de catalizator macromolecular este tot mai frecvent folosit în literatură și se referă în special la sistemele de catalizatori poliorgano-metalici [1025, 1669]. Devine evidentă analogia dintre catalizatorii organometalici obișnuiți și centrii poliorgano-metalici care acționează drept „catalizatori macromoleculari".

Utilizarea polimerilor suport este limitată de existența unor grupe funcționale capabile de a fi transformate în centrii activi (în vederea inițierii ionice) sau de anumite grupe apte să dezactiveze grefele crescătoare „vii" (dezactivare ionică).

2.9.8.1. Grefarea prin mecanisme anionice

Pentru mecanismele anionice de copolimerizare grefată, funcția de acid revine monomerului, în timp ce micro sau macrocatalizatorul îndeplinește rolul de bază.

În funcție de natura catalizatorilor, monomerului și solventului se cunosc următoarele mecanisme înlănțuite anionice:

a) grefarea prin compuși intermediari anionici; se desfășoară prin adiția unui ion negativ la monomer și este generată de atacul direct al unui reactant nucleofil (B^-) cu formarea unui carbanion; mecanismul este de tipul:

$$Mt^+ - B^- + CH_2=\underset{\displaystyle X}{\overset{\displaystyle X}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} \rightarrow BCH_2-\underset{\displaystyle X}{\overset{\displaystyle X}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{}^-Mt^+ \qquad [2-1168]$$

B^- poate fi un anion sau polianion;

b) Grefarea prin dianioni macromoleculari sau prin intermediari radicalionici.

Inițierea carbanionică se realizează utilizînd catalizatori macromoleculari de următoarele tipuri:

— compuși organici ai metalelor alcaline sau tranziționale;

— compuşi macromoleculari cu grupe carbonil;
— compuşi cu nuclee aromatice;
— polialcoxizi.

Dezactivarea carbanionică foloseşte numai catalizatori organo-metalici (ai metalelor alcaline), în vederea sintezei „polimerilor vii" ce urmează a fi dezactivaţi de către polimerul suport.

După cum au arătat C. G. Overberger şi colab. [1670] şi M. Szwarc [1135] grefarea prin mecanism anionic (ce utilizează în particular tehnica polimerilor „vii") are drept rezultat formarea unor compuşi macromoleculari uşor polidisperşi. Principial iniţierea carbanionică este superioară dezactivării, ea oferind o serie de avantaje ca:

— metalarea nucleelor *p*-halogenarilice în vederea realizării catalizatorului organo-metalic macromolecular, nu atrage variaţii ale masei moleculare;

— condiţiile experimentale permit evitarea reacţiei de cuplare de tipul Wurtz-Fittig;

— obţinerea unor produşi puri prin evitarea formării homopolimerilor.

Drept dezavantaj al iniţierii carbanionice este de semnalat doar activitatea moderată a macrocatalizatorilor.

Pe de altă parte dezactivarea carbanionică oferă posibilitatea caracterizării integrale a copolimerului grefat. Grefele se pot considera identice între ele posedînd o polidispersie restrînsă deoarece formarea lor nu se efectuează „in situ" printr-o polimerizare „laterală" ci printr-o presinteză după tehnica polimerilor „vii". Copolimerii grefaţi prin dezactivare conţin grupe electrofile nereacţionate precum şi homopolimer în proporţii relativ ridicate (20—40%).

Prezenţa polimerilor „vii" în majoritatea sintezelor realizate în medii polare şi aprotice a determinat progresul copolimerilor bloc şi grefaţi din următoarele două raţiuni:

— absenţa dezactivării spontane, ceea ce permite lanţului macromolecular să rămînă activ la un capăt, deci sub formă de compus organo-metalic macromolecular;

— polidispersia restrînsă a produsului, datorită mecanismului de reacţie şi a echilibrului rapid instalat între:

perechi de ioni ⇌ ionii liberi.

2.9.8.1.1. Grefarea prin iniţiere carbanionică

Pentru a produce prin metalare centrii organo-metalici pe un polimer-suport, în vederea transformării sale în catalizator macromolecular este necesar ca suportul să îndeplinească una din următoarele condiţii;

— să posede protoni ce pot fi înlocuiţi cu atomi metalici;

— să posede funcţiuni susceptibile de a reacţiona cu compuşi organo-metalici;

— să posede nuclee aromatice care pot forma complecşi radical-ionici.

Se exclude existenţa oricărei funcţii electrofile incompatibile cu centrii organo-metalici.

Aciditatea legăturii element — H descreşte în următoarea ordine, paralel cu electronegativitatea atomului de care este legat hidrogenul:

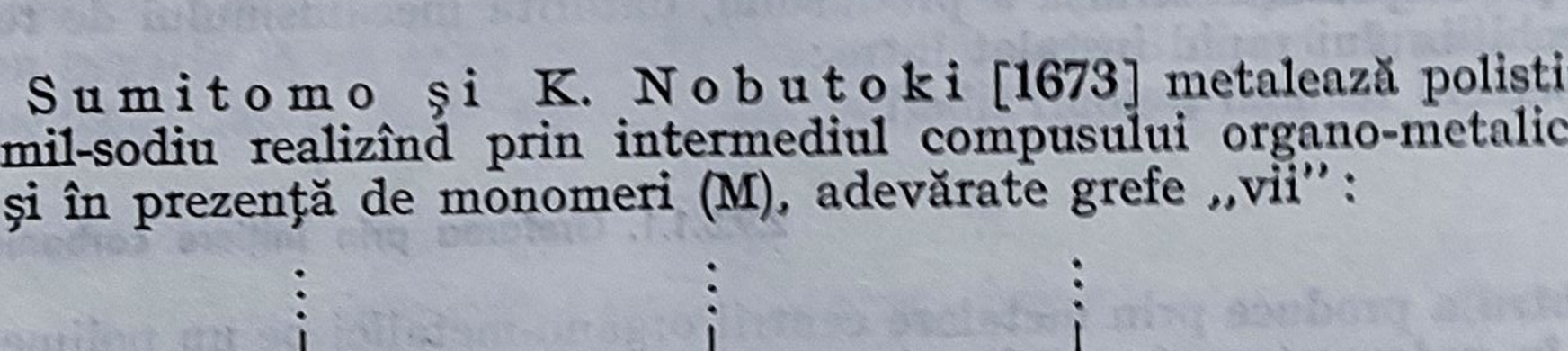
$$X-H > O-H > N-H > C-H \qquad X = \text{halogen}$$

Hidrocarburile, practic neutre, pot ceda în condiţii speciale protonul unor baze puternice spre a forma criptobaze (carbanioni) cu doi electroni neparticipanţi. Această comportare este influenţată şi de natura solventului în care se lucrează.

Metalarea în vederea sintezei compuşilor organo-metalici macromoleculari poate avea loc fie prin înlocuire de proton, fie prin reacţii de substituţie sau adiţie cu un compus organo-metalic.

2.9.8.1.2. Grefarea polimerilor vinil-alchil-arilici

A. Dondos [1671] realizează în prezenţa naftalenasodiului metalarea poli (3,3-difenil-1-propenei) în mediu omogen de tetrahidrofuran:



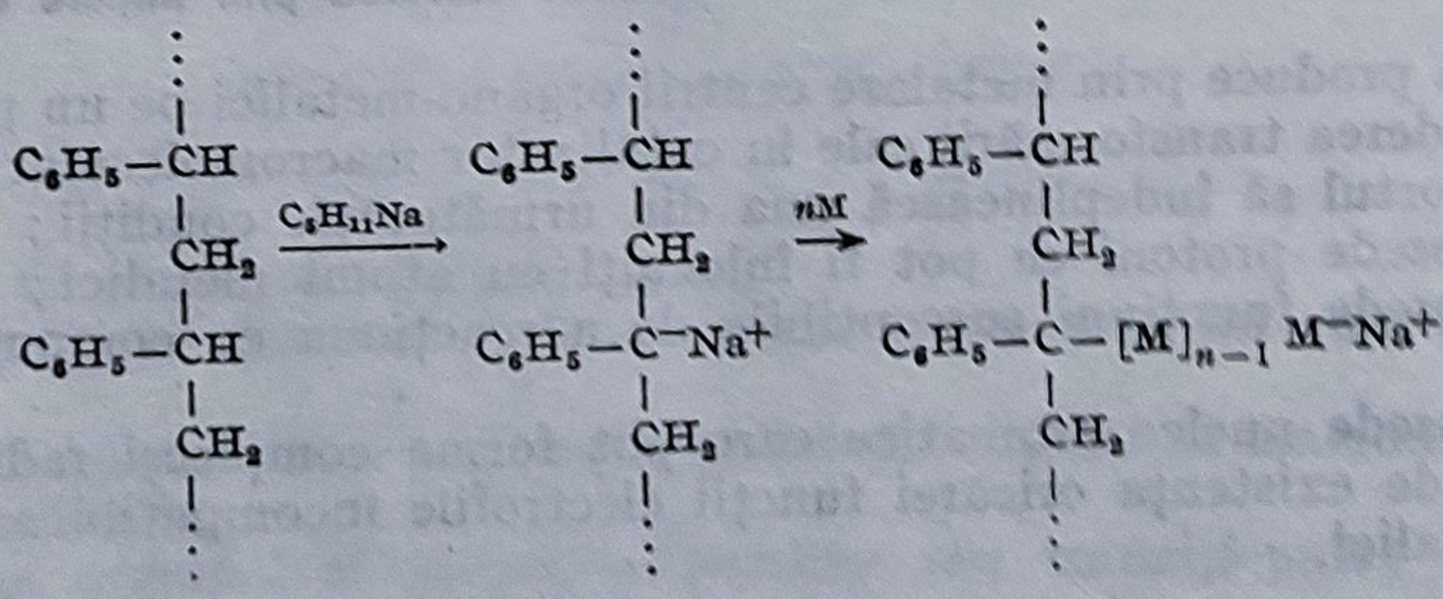
[2—1169]

S-au obţinut metalări în proporţie de 80% faţă de suport. Centrii metalici formaţi pot iniţia polimerizarea stirenului, izoprenului, vinilpiridinei, metacrilatului de metil, acrilonitrilului sau oxidului de etilenă conducînd la copolimeri grefaţi.

Procedeul a fost aplicat ulterior de către J. Gole şi H. Cavayrac [1672] pentru grefarea poliacroleinei pe poli-(1-clor-3,3-difenil-propenă).

2.9.8.1.3. Grefarea polimerilor vinilici-aril-substituiţi

H. Sumitomo şi K. Nobutoki [1673] metalează polistirenul cu amil-sodiu realizînd prin intermediul compusului organo-metalic format şi în prezenţă de monomeri (M), adevărate grefe „vii”:



[2—1170]

Aciditatea legăturii element — H descreşte în următoarea ordine, paralel cu electronegativitatea atomului de care este legat hidrogenul:

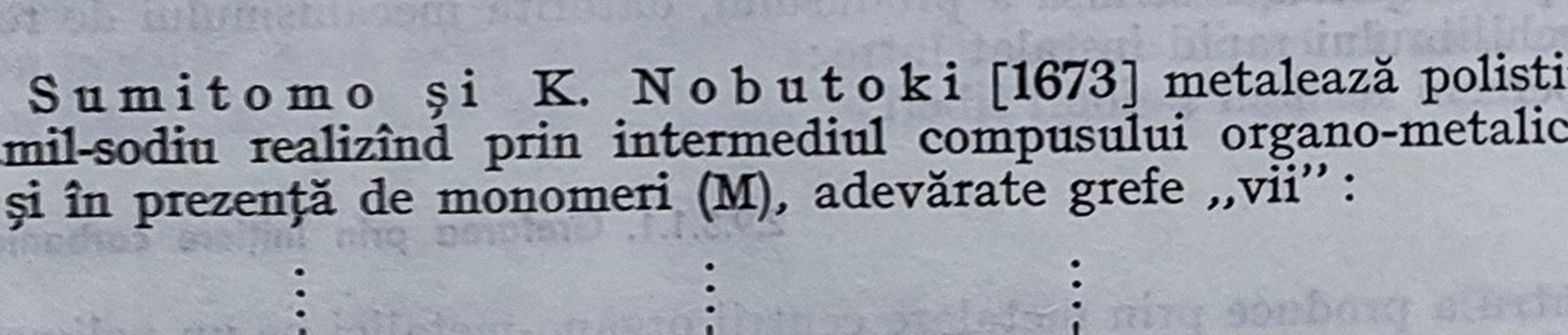
$$X-H > O-H > N-H > C-H \qquad X - \text{halogen}$$

Hidrocarburile, practic neutre, pot ceda în condiţii speciale protonul unor baze puternice spre a forma criptobaze (carbanioni) cu doi electroni neparticipanţi. Această comportare este influenţată şi de natura solventului în care se lucrează.

Metalarea în vederea sintezei compuşilor organo-metalici macromoleculari poate avea loc fie prin înlocuire de proton, fie prin reacţii de substituţie sau adiţie cu un compus organo-metalic.

2.9.8.1.2. Grefarea polimerilor vinil-alchil-arilici

A. Dondos [1671] realizează în prezenţa naftalensodiului metalarea poli (3,3-difenil-1-propenei) în mediu omogen de tetrahidrofuran:



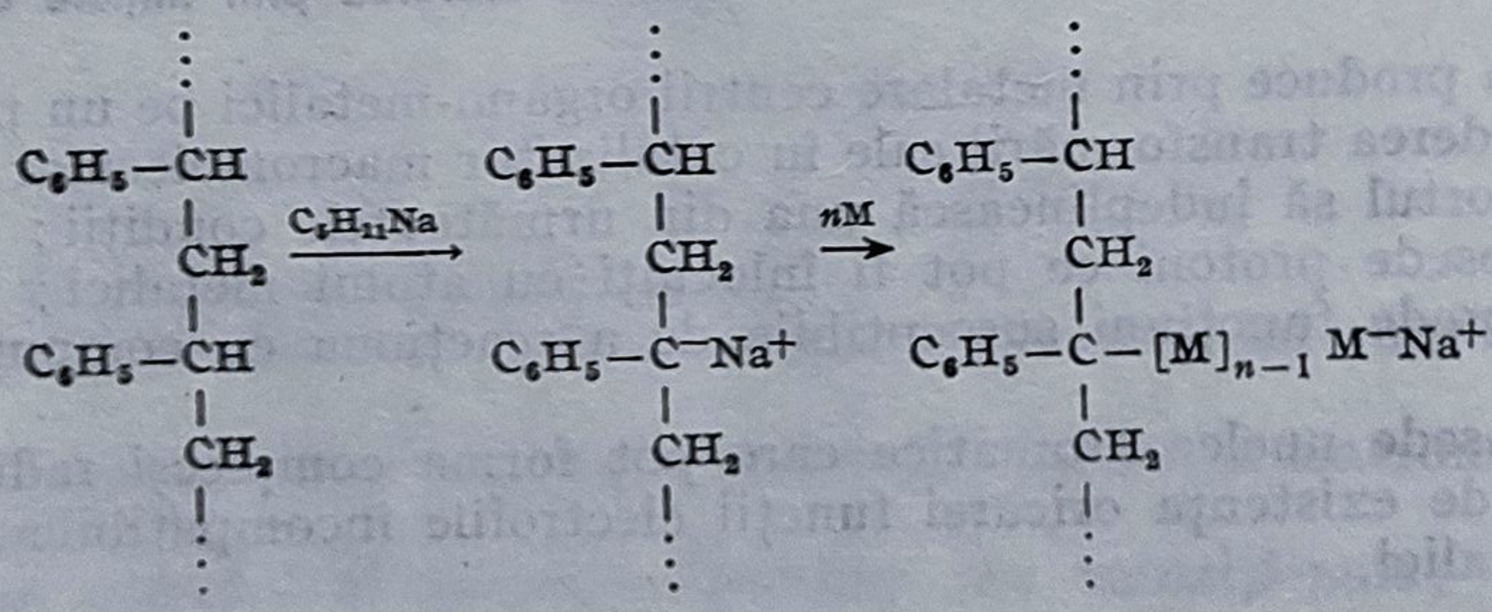
[2—1169]

S-au obţinut metalări în proporţie de 80 % faţă de suport. Centrii metalici formaţi pot iniţia polimerizarea stirenului, izoprenului, vinilpiridinei, metacrilatului de metil, acrilonitrilului sau oxidului de etilenă conducînd la copolimeri grefaţi.

Procedeul a fost aplicat ulterior de către J. Gole şi H. Cavayrac [1672] pentru grefarea poliacroleinei pe poli-(1-clor-3,3-difenil-propenă).

2.9.8.1.3. Grefarea polimerilor vinilici-aril-substituiţi

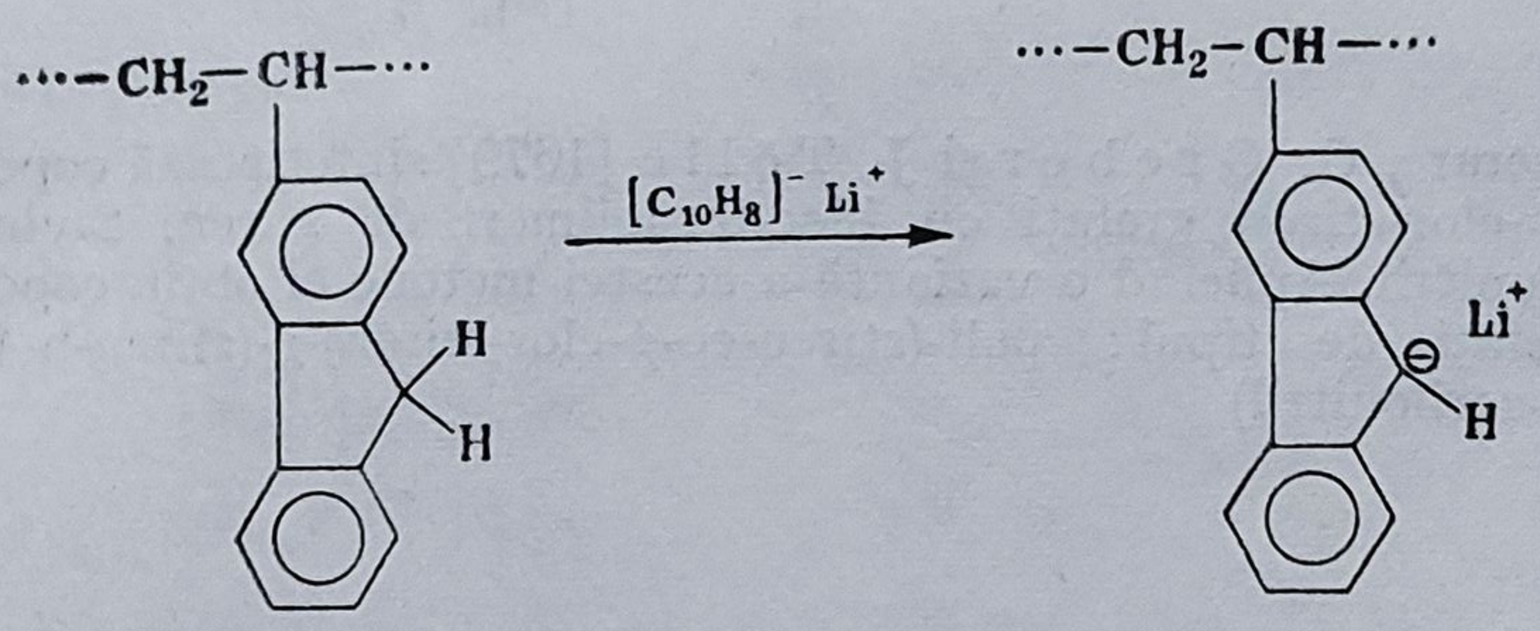
H. Sumitomo şi K. Nobutoki [1673] metalează polistirenul cu amil-sodiu realizînd prin intermediul compusului organo-metalic format şi în prezenţă de monomeri (M), adevărate grefe „vii”:



[2—1170]

2.9.8.1.4. Grefarea polimerilor vinilici substituiți cu nuclee condensate

Grupa metilenică din indene sau fluorene se caracterizează printr-o reactivitate comparabilă cu cea a ciclopentadienei. Cu sodiu metalic, naftalen-sodiu sau amidură de sodiu, aceste hidrocarburi formează combinații organo-metalice. Aciditatea lor este mult mai slabă ($pKa = 21$ respectiv 31) decît cea a ciclopentadienei ($pKa = 17$). Acest fapt a fost folosit de către G. Goutiere [1674] pentru grefarea poli-(vinil-fluorenei):



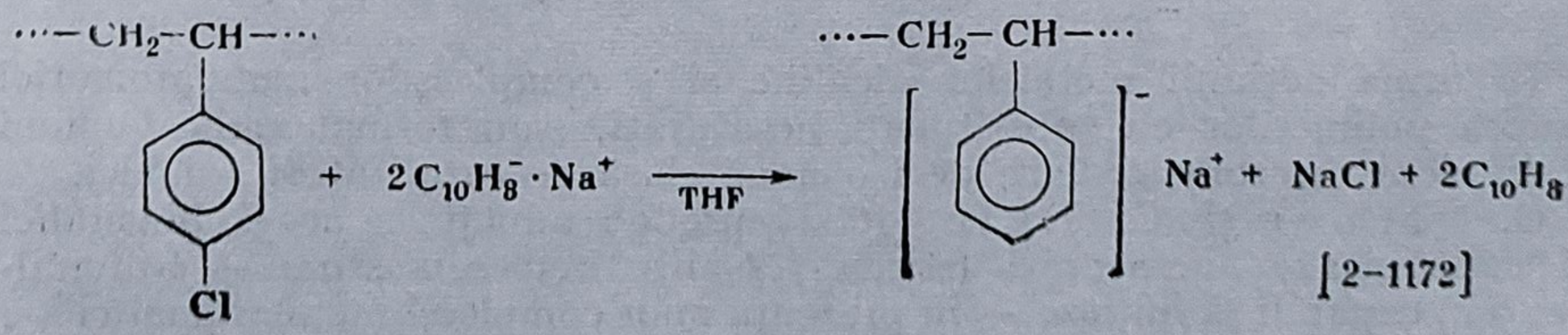
[2–1171]

El a constatat că metalarea maximă este 65% și că în cursul reacției se produc destrucții ale suportului. După metalare acesta permite inițierea grefării metacrilatului de metil, dar nu și a stirenului.

2.9.8.1.5. Grefarea polimerilor vinilici-aril-halogenați

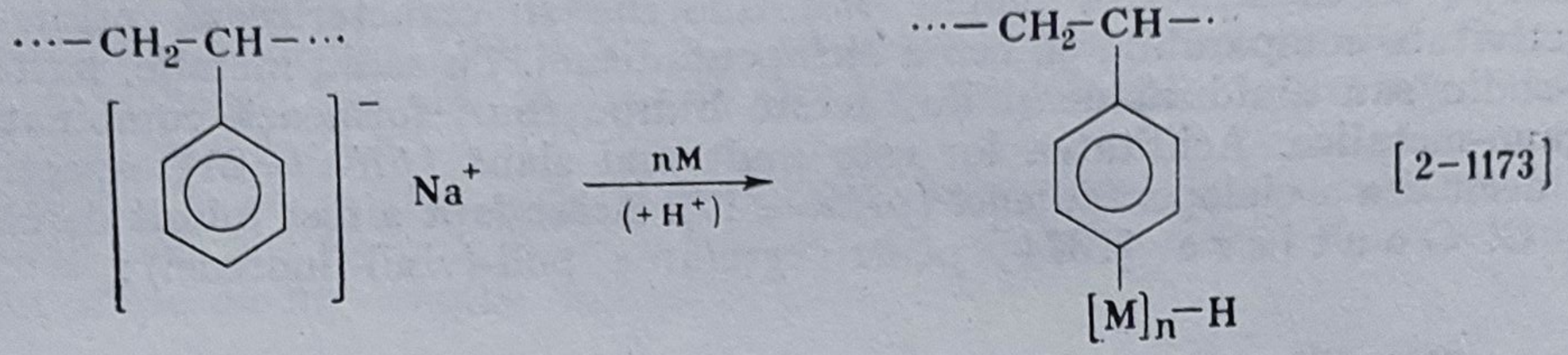
Plecînd de la poli-(*p*-iod-stiren) și butil-litiu D. Braun [1675] realizează poli-(stiren-litiu) care a fost folosit ulterior de către M. B. Huglin [1676] și alții [1677] spre a grefa poli-(acrilonitrilul).

Pentru a evita o serie de inconveniente provenite din prezența butil-litiului, M. B. Huglin a tratat poli-(*p*-halogen-stiren) cu naftalen sodiu obținînd poli-(*p*-stiren-metal):



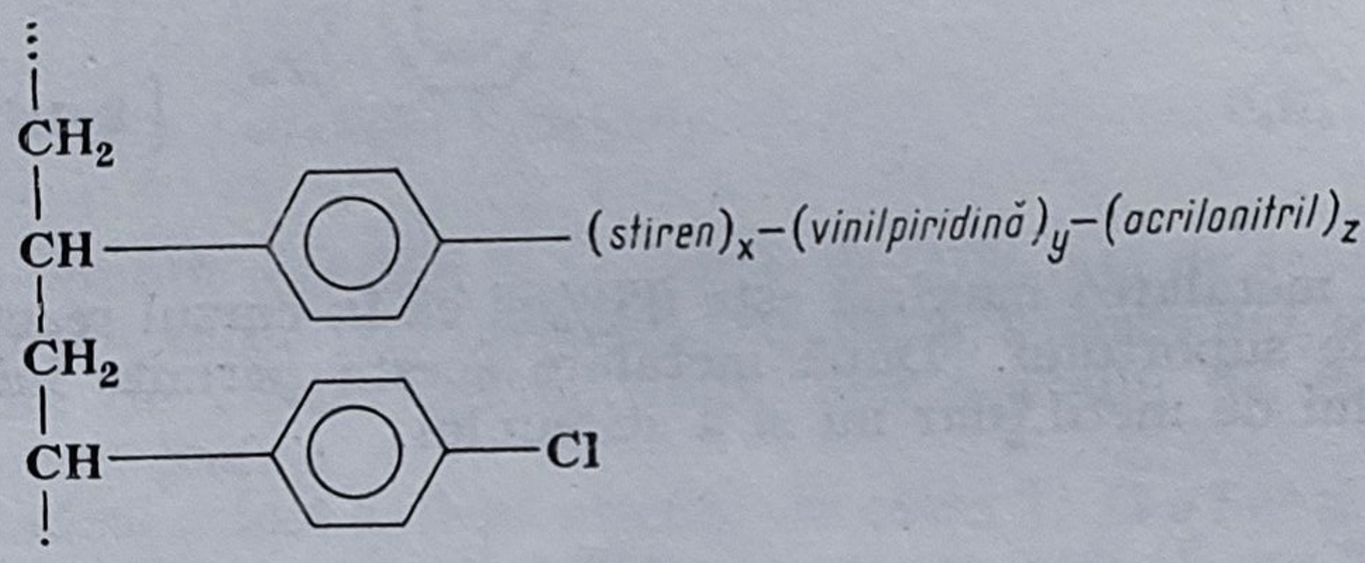
[2–1172]

Folosind aceeaşi cale G. G r e b e r şi colab. [1678] realizează în final grefarea poli-(*p*-clor-stiren) cu acrilonitril, vinilpiridină sau butadienă, conform reacţiei:



[2–1173]

Într-o altă lucrare, G. G r e b e r şi J. T ö l l e [1679] sintetizează copolimer stiren + *p*-clor-stiren grefaţi cu bloc-terpolimeri de stiren, 2-vinilpiridină şi acrilonitril. Aplicînd o variantă a acestei metode ei obţin copolimeri heterografaţi de tipul: poli-(stiren-co-*p*-clor-stiren)-*g*-(stiren-b-4-vinil-piridină-b-acrilonitril)



[2–1174]

Pe căi asemănătoare s-au mai realizat copolimeri grefaţi de către A. Z i l k h a şi colab. [1680] şi V. A. K a r g h i n şi colab. [1669].

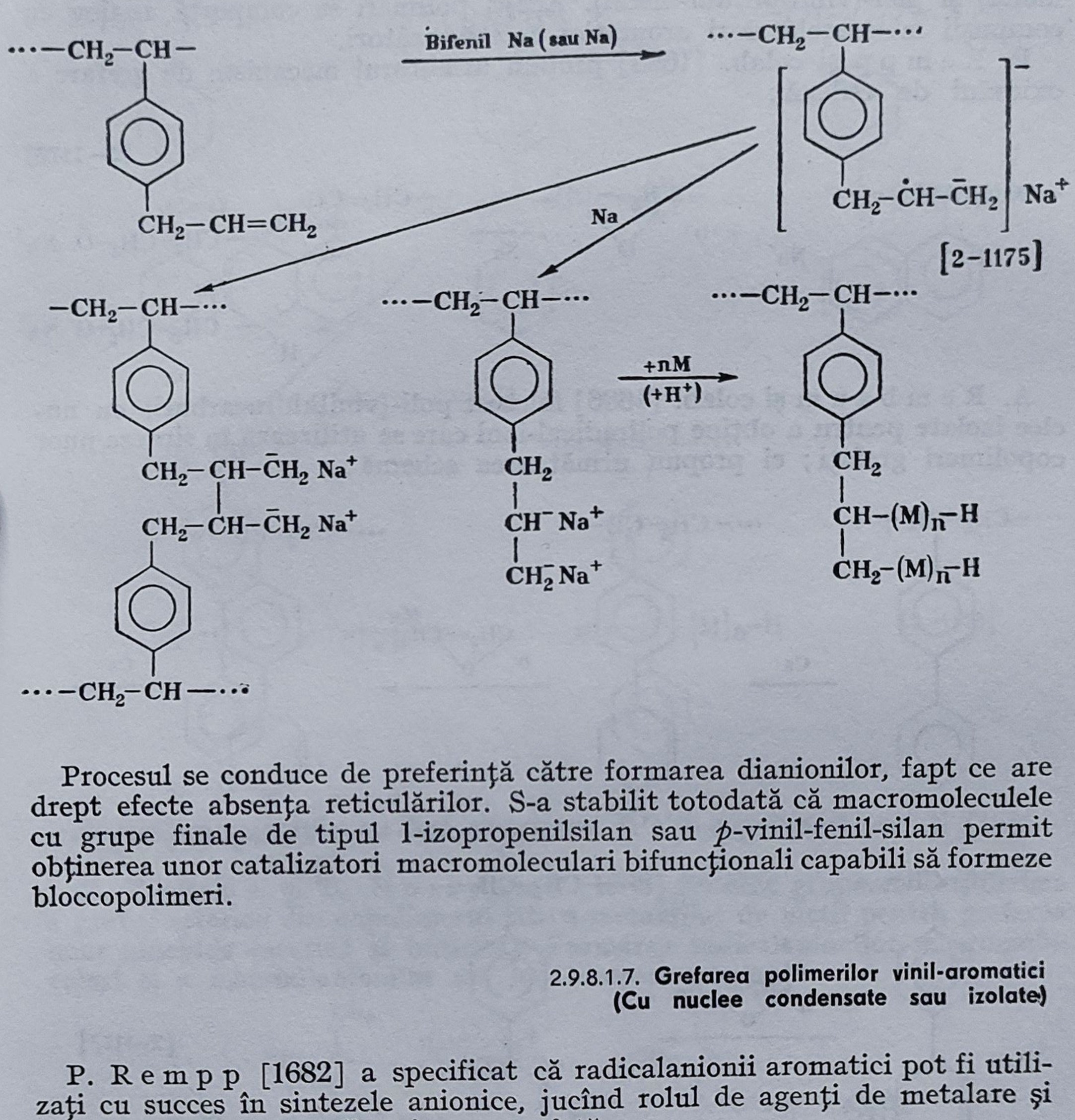
Folosind drept sistem de iniţiere complexul butil-litiu cu *t*-butoxid de potasiu A. J. A m a s s [1681] a studiat grefarea stirenului şi a butadienei pe copolimeri ternari, care în afară de etilenă şi propilenă conţin unul dintre următorii comonomeri: etiliden-norbornen, *endo*-metilen-hexahidronaftalen şi 1,4-hexadiena.

2.9.8.1.6. Grefarea prin intermediul poliradicalanionilor şi dianionilor macromoleculari

În urma acţiunii metalelor alcaline şi a complecşilor metalaromatici asupra polimerilor cu substituenţi nesaturaţi, s-au format radical-anioni şi dianioni macromoleculari, deci o nouă clasă de catalizatori anionici.

G. G r e b e r şi G. E g l e [1682] produc aducţi mono şi bimetalici ai copolimerilor nesaturaţi (stiren + *p*-alil-stiren sau stiren + *p*-divinilbenzen) capabili să iniţieze — în prezenţa unor complecşi metalaromatici —,

polimerizarea acrilonitrilului, butadienei, -2- și 4-vinil-piridinei. Se propune următoarea schemă de reacție:



Procesul se conduce de preferință către formarea dianionilor, fapt ce are drept efecte absența reticulărilor. S-a stabilit totodată că macromoleculele cu grupe finale de tipul 1-izopropenilsilan sau *p*-vinil-fenil-silan permit obținerea unor catalizatori macromoleculari bifuncționali capabili să formeze bloccopolimeri.

2.9.8.1.7. Grefarea polimerilor vinil-aromatici (Cu nuclee condensate sau izolate)

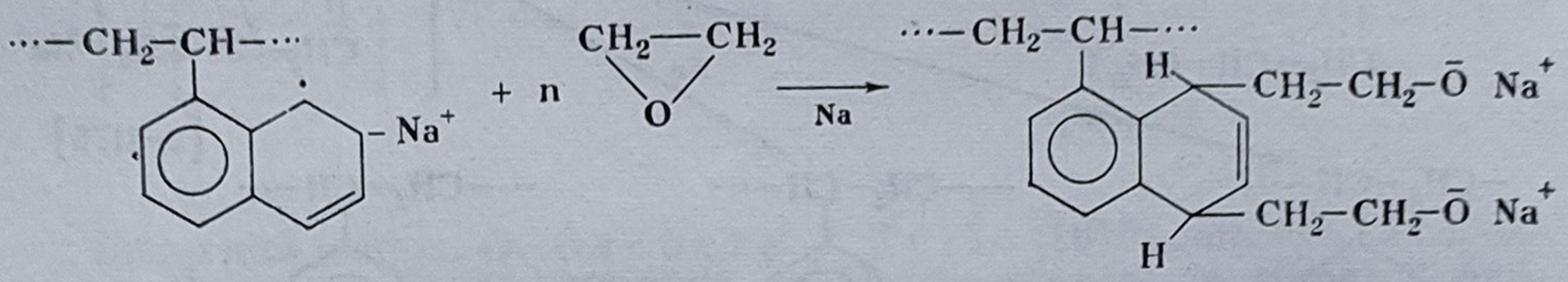
P. R e m p p [1682] a specificat că radicalanionii aromatici pot fi utilizați cu succes în sintezele anionice, jucînd rolul de agenți de metalare și de promotori în copolimerizarea grefată.

Posibilitatea de formare a policarbanionilor pe un lanț macromolecular este determinată de comportarea diferită a acestor catalizatori anionici față de monomer; ei funcționează sub formă de complecși radical-ionici prin transfer de electron la monomer și inițiază polimerizarea propriu-zisă, fără grefare. Singura excepție semnalată este comportarea complexului față de oxidul de etilenă cînd se produce adiția monomerului și formarea copolimerilor grefați.

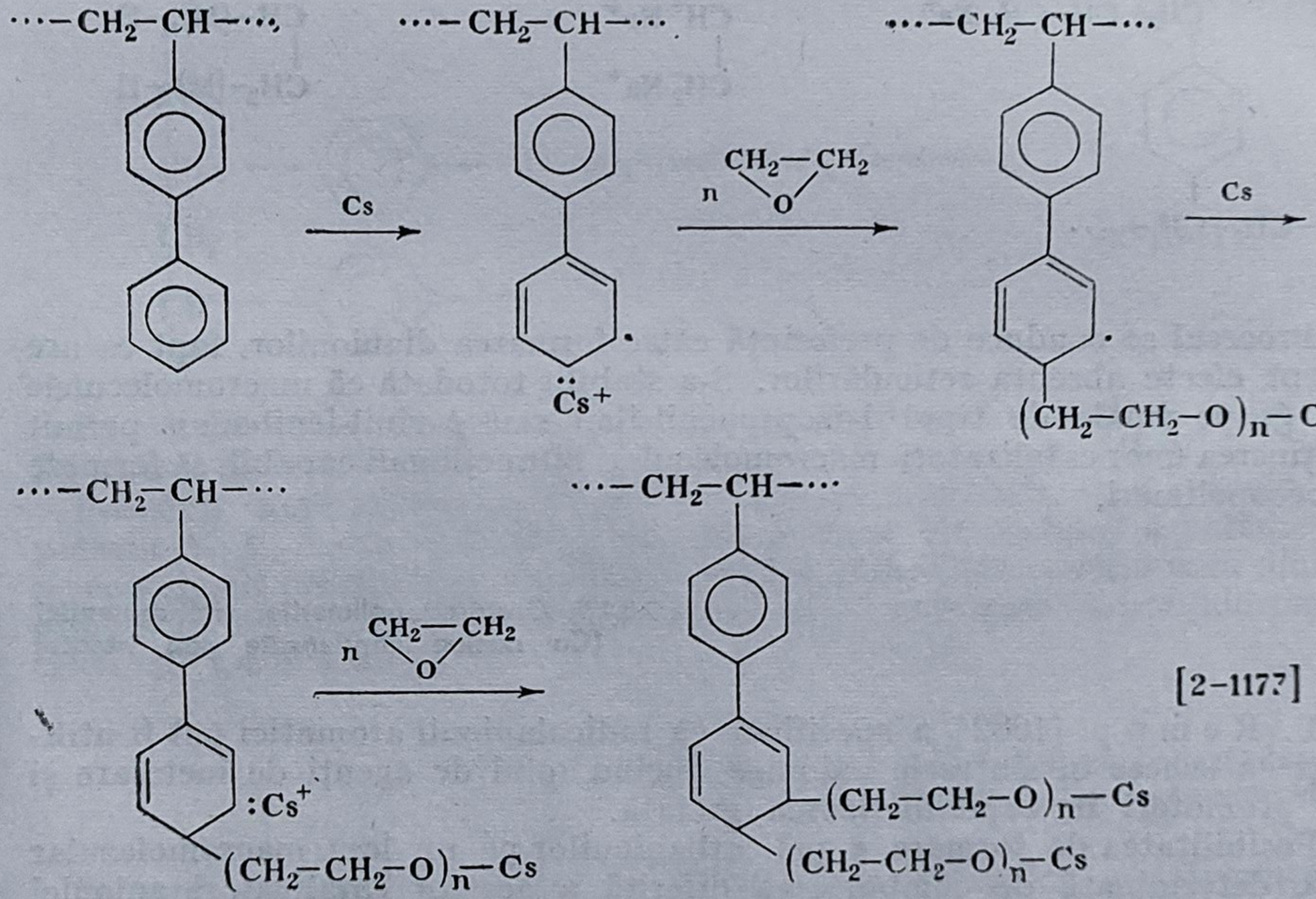
G. Goutiere şi J. Golé [1684] studiază obţinerea carbanionilor dintr-o serie de polimeri ca: poli-(vinilnaftalen-metal), poli-(vinil-fluoren-metal) şi poli-(vinil-piridin-metal). Aceşti polimeri se comportă analog cu compuşii micromoleculari aromatici corespunzători.

P. Rempp şi colab. [1685] propun următorul mecanism de grefare a oxidului de etilenă:

[2–1176]



A. Rembaum şi colab. [1686] folosesc poli-(vinilhidrocarburi) cu nuclee izolate pentru a obţine poliradical-ioni care se utilizează în sinteza unor copolimeri grefaţi; ei propun următoarea schemă:

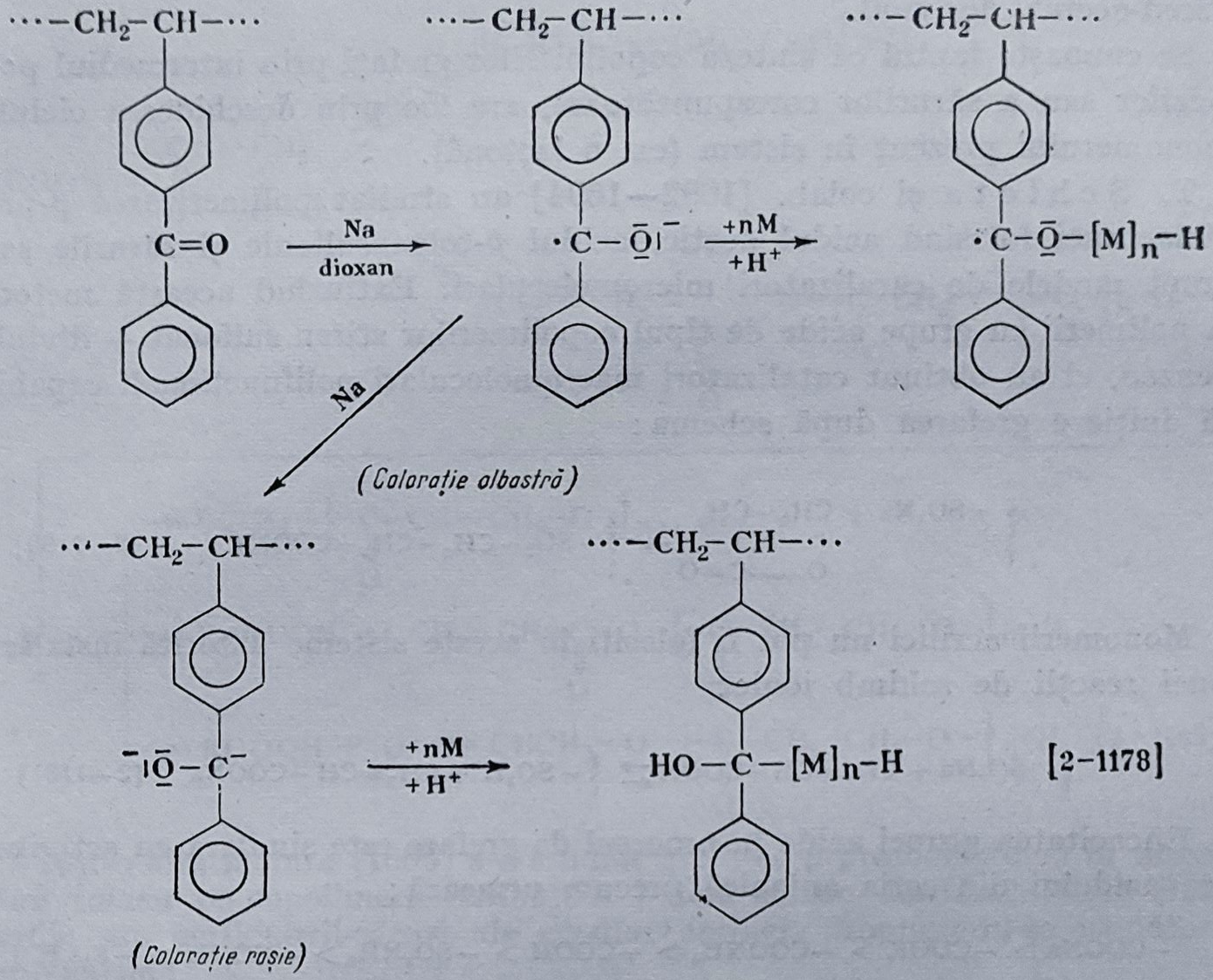


[2–1177]

2.9.8.1.8. Grefarea compuşilor macromoleculari cu grupe carbonil

J. Furukawa şi colab. [1687] au demonstrat că cetilii macromoleculari de tipul poli-(vinil-benzofenonei), în prezenţa unui metal alcalin

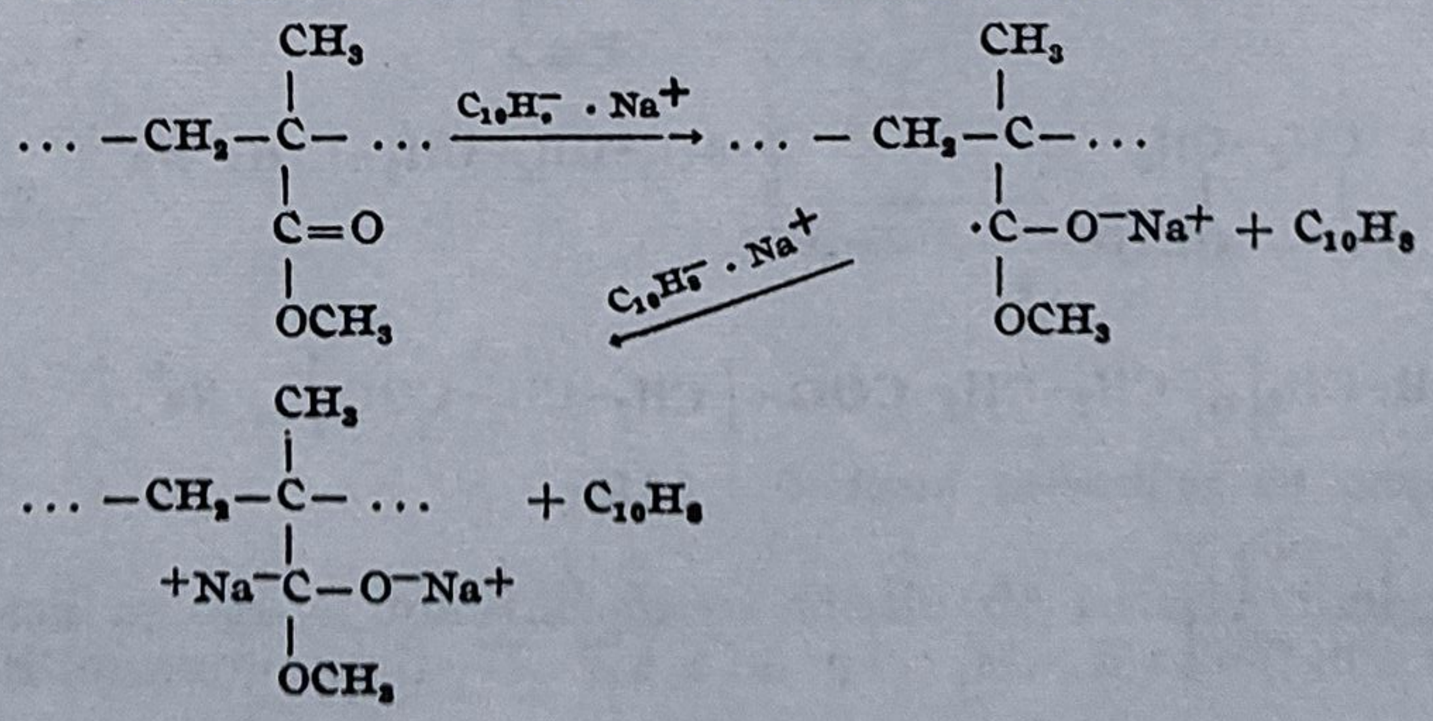
pot iniția sub formă de radicali-ioni grefarea acrilonitrilului, metacrilatului de metil și vinilpiridinei, iar ca dianioni, pe cea a stirenului.



[2–1178]

Pe același principiu au fost sintetizați și alți copolimeri grefați [1688—1691].

H. Takida și T. Moriyama [1688] folosesc gruparea carbonilică a grupei esterice din copolimerul stiren-metacrilat de metil pentru grefarea unor aldehide (acetică și butirică). Formarea radicalanionilor macromoleculari și a macrodianionilor are loc conform schemei:

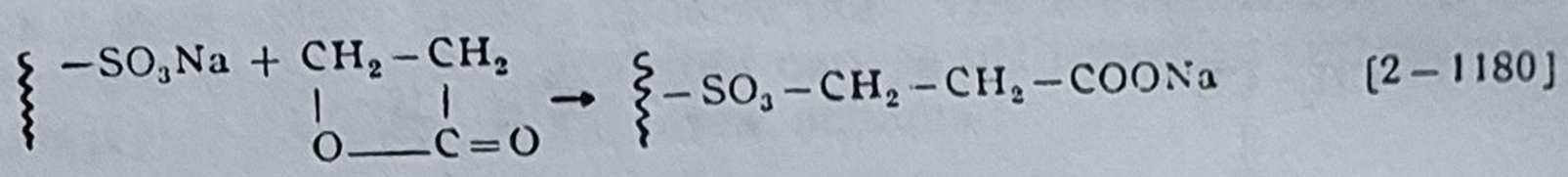


[2—1179]

Copolimerii rezultaţi se caracterizează printr-o bună termostabilitate. Printr-o schemă identică s-au obţinut şi compuşii grefaţi ai copolimerului stiren-acetat de vinil.

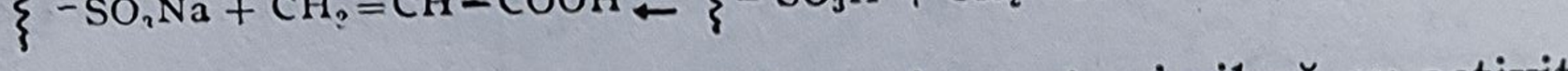
Se cunoaşte faptul că sinteza copolimerilor grefaţi prin intermediul poliacizilor sau a sărurilor corespunzătoare, are loc prin deschiderea ciclului monomerului prezent în sistem (ex. o lactonă).

T. Schiota şi colab. [1692—1694] au studiat polimerizarea β-propiolactonei folosind acidul acetic, acidul *p*-toluensulfonic şi sărurile sale drept modele de catalizatori micromoleculari. Extinzînd această metodă la polimerii cu grupe acide de tipul copolimerilor stiren sulfonat + divinil-benzen, ei au obţinut catalizatori macromoleculari polifuncţionali capabili să iniţieze grefarea după schema:



[2—1180]

Monomerii acrilici nu pot fi folosiţi în aceste sisteme datorită instalării unei reacţii de schimb ionic:

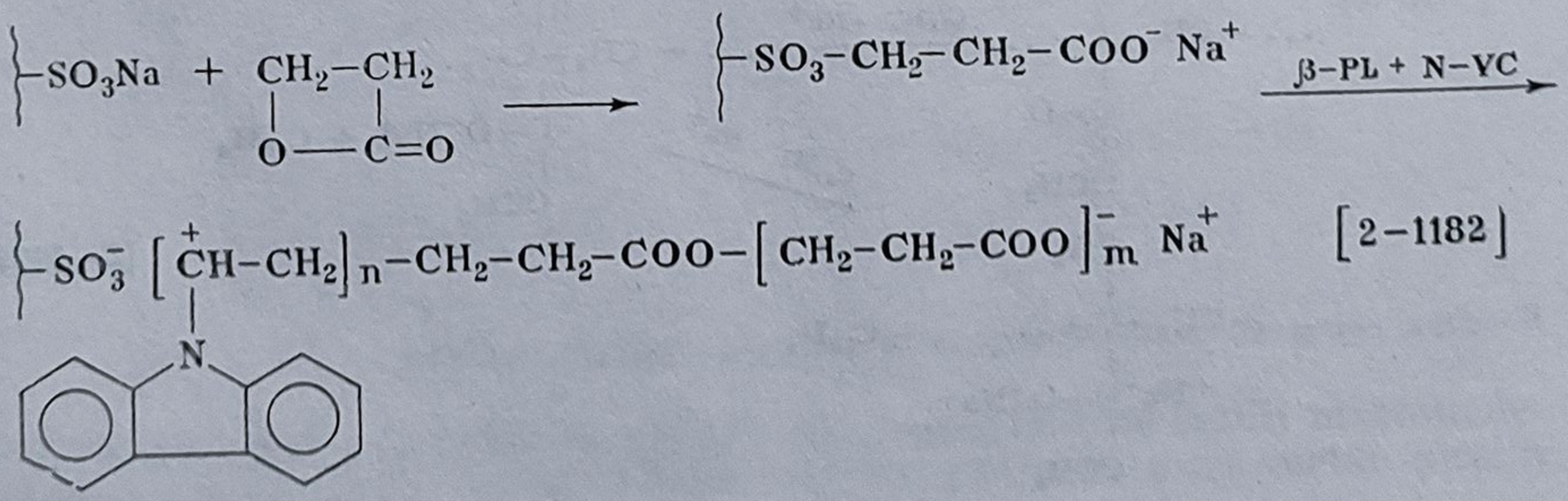


[2—1181]

Eficacitatea grupei acide în procesul de grefare este similară cu activitatea acidului din seria anionică precum urmează:

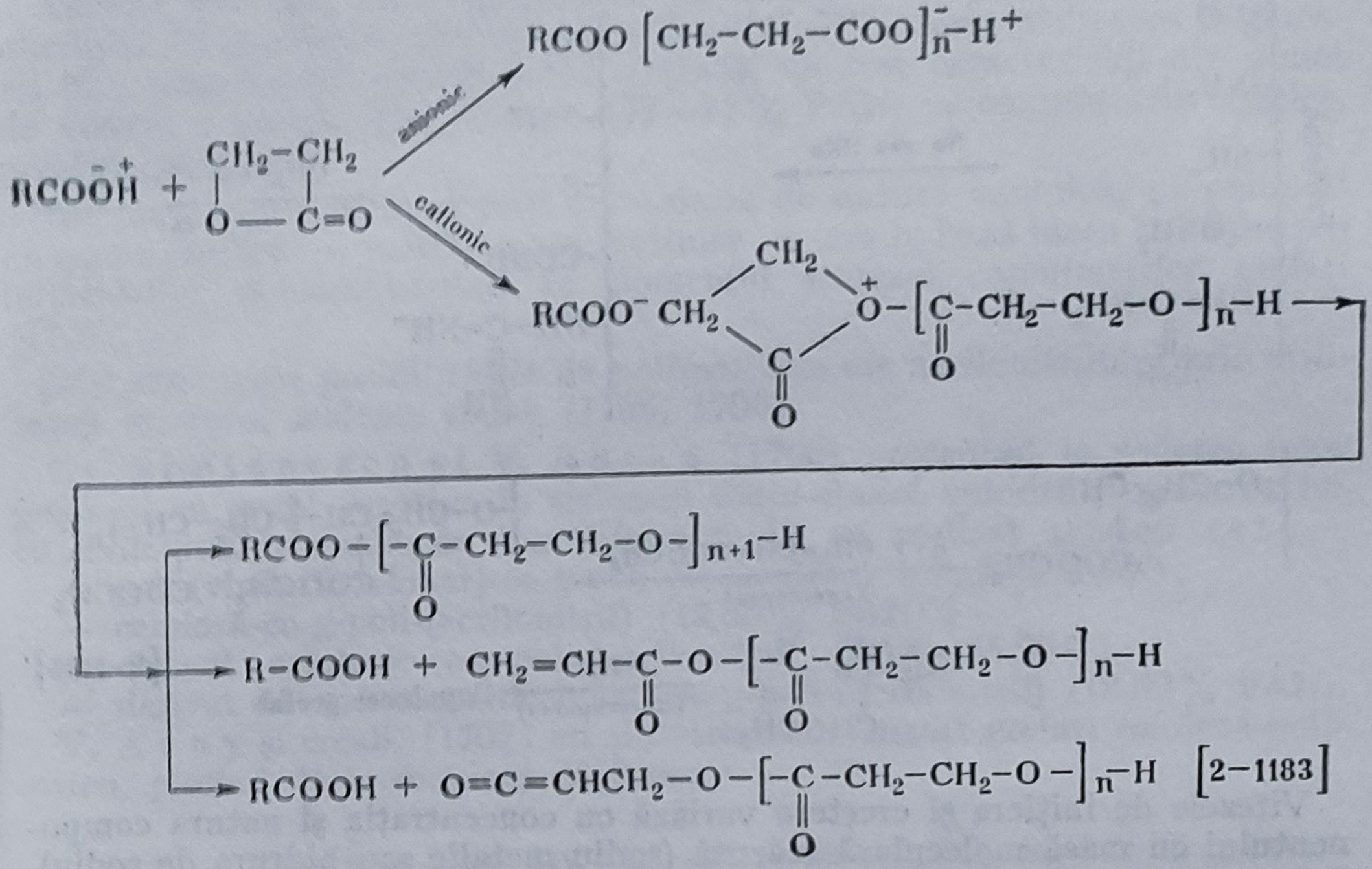
$$-COONa > -COOK > -COONH_4 > -COOH > -SO_3NH_4 > -SO_3Na > -SO_3H \quad [1]$$

T. Schiota şi colab. [1692—1694] descriu copolimerizarea grefată a β-PL şi N-VC, realizată pe polimeri cu grupe funcţionale acide sau sub formă de săruri. Grefarea bloccopolimerului β-propiolactonă + N-vinil-carbazol pe copolimerul stiren + divinil-benzen sulfonat are loc conform reacţiei:



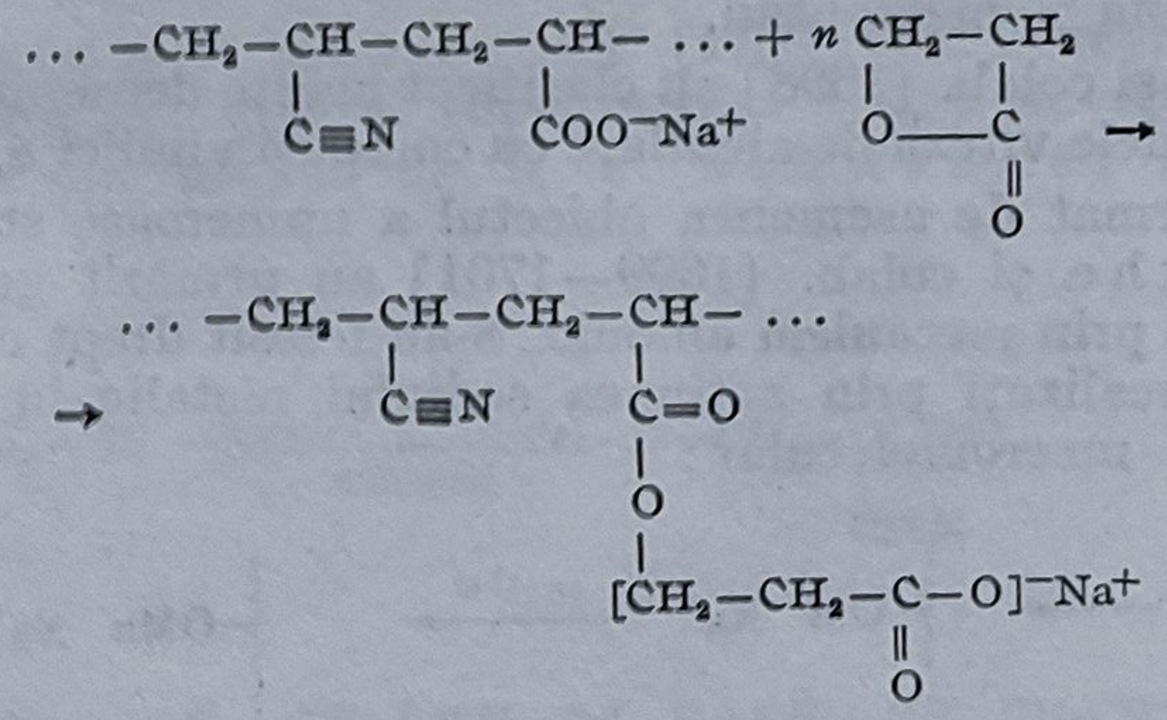
[2—1182]

Mecanismul grefării este ceva mai complex, deoarece el se poate desfășura anionic sau cationic:



[2–1183]

Într-o altă lucrare [1695] s-a studiat grefarea β-propiolactonei în dioxan sau toluen pe copolimerii acrilonitril + acid acrilic, acrilonitril-acid metacrilic sau acrilonitril-săruri ale acizilor acrilici, propunîndu-se următorul mecanism:

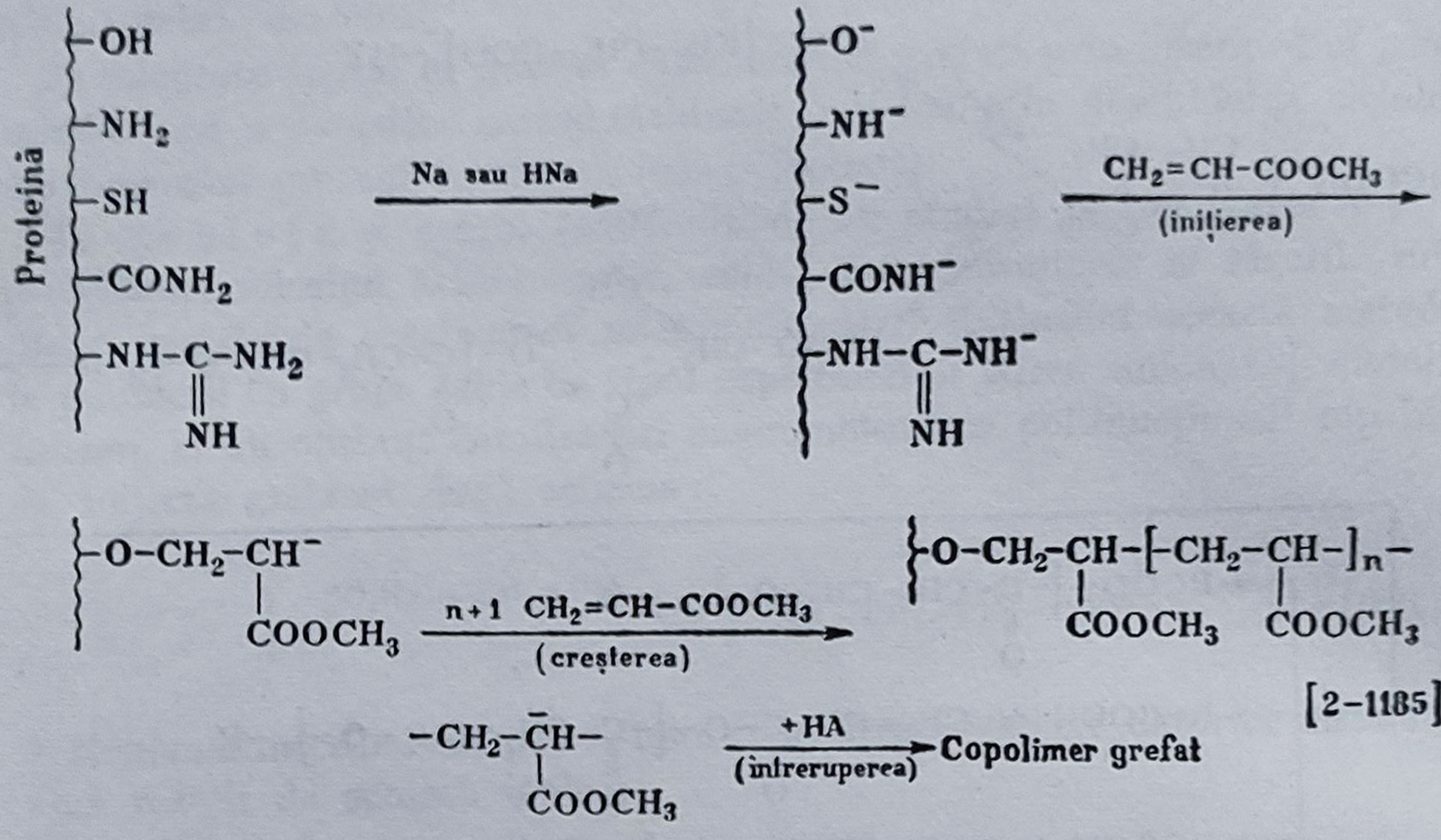


[2–1184]

2.9.8.1.9. Grefarea polimerilor cu grupe hidroxilice

În sisteme omogene, folosind drept mediu de reacție dimetilsulfoxidul sau dimetilformamida L. H. Krull și M. Friedman grefează

polimeri cu grupe hidroxilice [1696, 1697] propunînd următoarea schemă de reacţie:



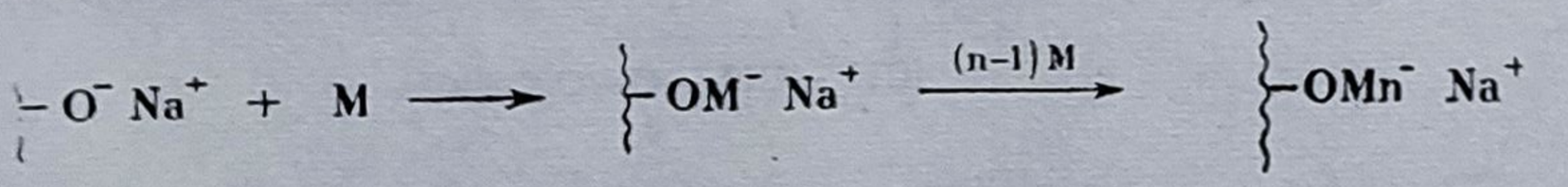
[2–1185]

Vitezele de iniţiere şi creştere variază cu concentraţia şi natura componentului cu masă moleculară scăzută (sodiu metalic sau hidrura de sodiu). Pentru o concentraţie dată de monomer şi o cantitate echimoleculară de sodiu, se obţin grefele cu 4—8 unităţi.

Proteinele posedă diferite grupe funcţionale susceptibile de sodare, grupe se înscriu în ceea ce priveşte eficienţa grefării în următorul şir: hidroxil > > amidă > amină > mercaptan.

J. S. Wall şi colab. [1698] au clasificat aceste deosebiri de reactivitate urmărind pe modele viteza de alchilare cu compuşi vinilici α, β-nesaturaţi.

Celuloza a format de asemenea obiectul a numeroase studii de grefare. Astfel A. Zilkha şi colab. [1699—1701] au urmărit grefarea celulozei şi derivaţilor săi prin mecanism anionic. S-au folosit drept catalizatori alcoxizii celulozei, realizaţi prin acţiunea sodiului metalic în amoniac lichid asupra lanţului macromolecular:



[2–1186]

Întreruperea creşterii ramificaţiei se poate produce prin reacţii de transfer către monomer, solvent sau grupele hidroxilice libere ale celulozei.

Extinderea acestei reacţii de către Cr. Simionescu. N. Asandei şi V. Rusan [1702] la acidul alginic şi derivaţii săi (alginatul de sodiu, alginatul de calciu şi esterul propilen glicolic al acidului alginic)

confirmă și demonstrează prin noi date experimentale modificarea polimerilor suport și a grefelor realizate în sistemul sodiu-amoniac lichid.

Autorii dovedesc rolul alcoxizilor ca inițiatori în polimerizarea acrilonitrilului, în condițiile coexistenței anionului NH_2^-, prin utilizarea D-glucozei $^{14}C_1$. Copolimerii grefați astfel obținuți au fost caracterizați din punct de vedere a compoziției chimice (57—71 % PAN), a comportării termice, polidispersiei etc.

Grefarea acrilonitrilului prin mecanisme de natură anionică, pe polimeri cu grupe reactive — metilenice și metinice — are la bază ideea transpunerii inițiatorilor monomoleculari în domeniul sintezei copolimerilor grefați [1703].

Sînt cunoscute posibilitățile de polimerizare ale acrilonitrilului prin utilizarea esterului malonic sodat [1705, 1706].

Cr. Simionescu și V. Rusan [1706] procedînd la sodarea unor polimeri cu grupe reactive în sistemul sodiu-etanol anhidru și grefarea lor cu acrilonitril în mediu de dimetilformamidă, au realizat produși ca:

— poli-(viniletilmalonat)-co-g-poli-(acrilonitril) (59,68 % PAN);
— celuloză-co-g-poli-(acrilonitril) (12,58 % PAN);
— derivat celulozic-co-g-poli-(acrilonitril) (PAN 35,26 %);
— derivat de carboximetilceluloză-co-g-poli-(acrilonitril) (12,39 % PAN).

Y. Avny și colab. [1707] au sintetizat copolimeri grefați celuloză-polistiren, plecînd de la dianioni de forma:

$$Na^+\bar{O}OC-[CH(C_6H_5)-CH_2-]_{n/2}-[CH_2-CH(C_6H_5)-]_{n/2}-\bar{C}OONa^+ \qquad [2-1187]$$

Polistirenul viu a fost folosit și de J. O'Malley și colab. [1708] pentru grefarea 4-O-metilglucuronoxilanului.

H. A. Krässig și V. Stannett [1709] trec în revistă principalele mecanisme aplicate la obținerea copolimerilor grefați ai celulozei și insistă asupra mecanismului propus de R. F. Schwenker și E. Pacsu [1710]:

$$Cel-O^-Na^+ + CH_2=CH-C\equiv N \xrightarrow[\text{(inițierea)}]{} Cel-O-CH_2-\underset{C\equiv N}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C^-}}}}Na^+$$
(alcali celuloză)

$$Cel-O-CH_2-\underset{C\equiv N}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C^-}}}}Na^+ + CH_2=CH-C\equiv N \xrightarrow[\text{(creșterea)}]{} Cel-O-CH_2-\underset{C\equiv N}{\underset{|}{CH}}-CH_2\underset{C\equiv N}{\underset{|}{CH^-}}Na^+ \qquad [2-1188]$$

$$Cel-O-[-CH_2-\underset{C\equiv N}{\underset{|}{CH}}-]_n-CH_2-\underset{C\equiv N}{\underset{|}{CH^-}}Na^+ \xrightarrow{+H^+} Cel-O-[CH_2-\underset{C\equiv N}{\underset{|}{CH}}-]_n-CH_2-\underset{C\equiv N}{\underset{|}{CH_2}} + Na$$

Literatura oferă date interesante cu privire la grefarea celulozei, acetilcelulozei şi amidonului prin intermediul poli-(alcoxizilor) cu NCA (anhidride Leuchs). V. A. Kabanov [1711] a realizat iniţierea cu monomeri „chimic activaţi"; pe acest principiu au fost sintetizaţi [1712—1713]:

— copolimeri cu ramificaţii polipeptidice pe baza unui singur aminoacid;

$$\text{— suport—OH} \xrightarrow{C_{10}H_8Na} \text{suport—ONa} \xrightarrow{NCA} \text{suport—O—[OC—CHR—NH]}_n\text{—H} \qquad [2—1189]$$

— copolimeri cu ramificaţii constituite din doi poli-(aminoacizi) diferiţi;

$$\text{— acetil-Cel}\begin{matrix}\text{O[CO—CHR—NH]}_n\text{H}\\ \text{ONa}\end{matrix} \xrightarrow{NCA} \text{acetilCel}\begin{matrix}\text{O—[OC—CHR—NH]}_n\text{H}\\ \text{O—[OC—CHR—NH]}_n\text{H}\end{matrix} \qquad [2—1190]$$

poli-(benzil-l-glutamat-acetilceluloză-*d*-l-fenilalanină)

— copolimeri grefaţi cu ramificaţii blocpolipeptidice de tipul:

$$\begin{matrix}\text{suport—O—[OC—CHR—NH]}_n\text{—CO—CHR—NH}_2 \xrightarrow{NCA}\\ \text{suport—O—[OC—CHR—NH]}_n\text{—[OC—CHR'—NH]}_n\text{H}\end{matrix} \qquad [2—1191]$$

— copolimeri cu grefe copolipeptidice obţinuţi cu amestecuri de N-carbanhidride;

— copolimeri cu grefe polipeptidice şi polivinilice.

O altă posibilitate ne-o oferă grefarea heterociclurilor pe celuloză; ea are la bază folosirea xantogenatului de celuloză:

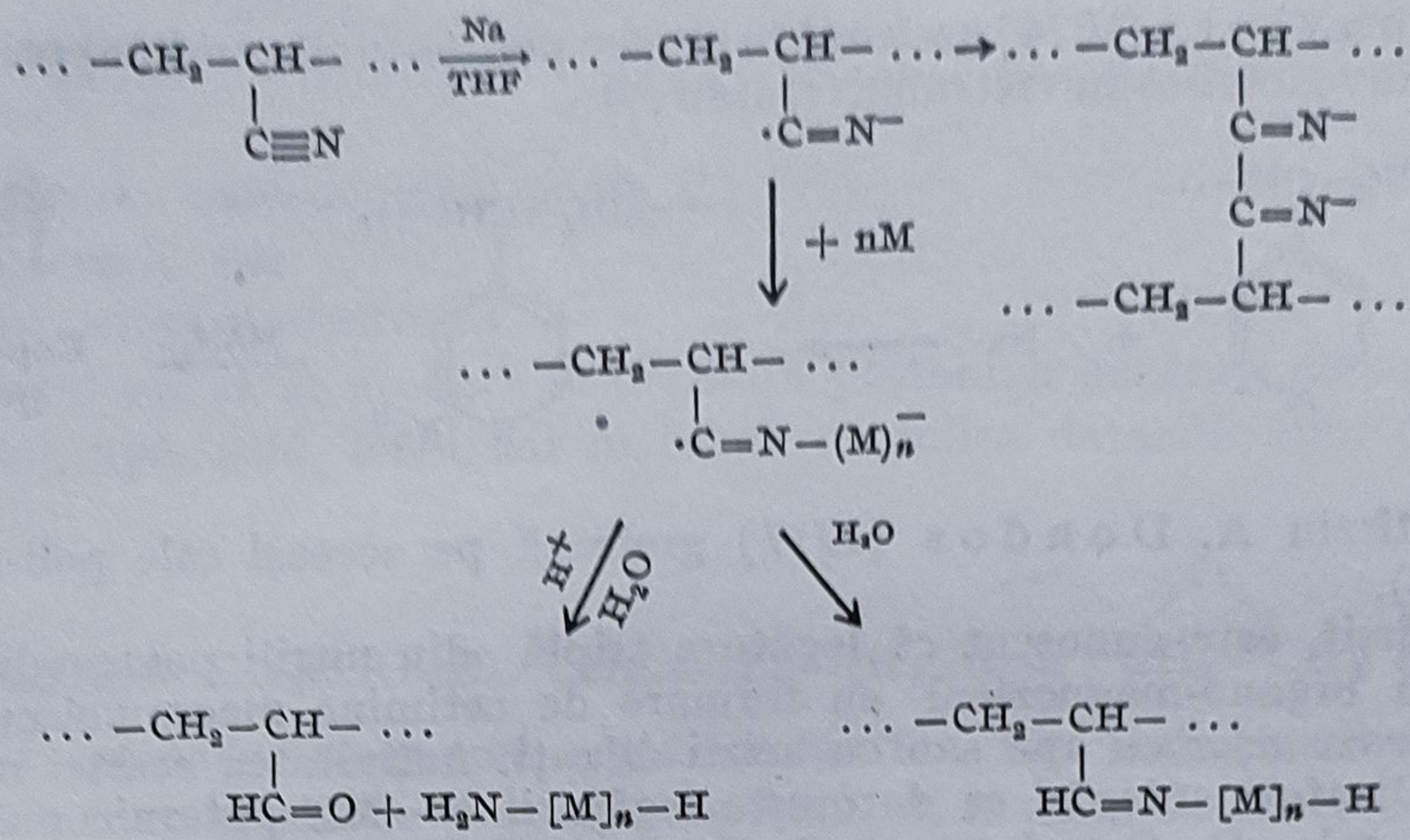
$$\text{Cel—O—}\underset{\underset{\text{S}}{\|}}{\text{C}}\text{S}^-\text{Na}^+ + n\text{NCA} \rightarrow \text{Cel—O—[—}\underset{\underset{\text{O}}{\|}}{\text{C}}\text{—CHR—NH—]}_n\text{—H} + \text{CS}_2 + n\text{CO}_2 \qquad [2—1192]$$

Principiul de formare a alcoxizilor metalelor alcaline descris pentru polimerii polihidroxilaţi naturali, este aplicat cu bune rezultate şi în cazul poli-(alcoolului vinilic).

S-a realizat astfel prin activarea polimerului suport cu naftalen-sodiu, grefarea aldehidelor pe copolimerul stiren-alcoolvinilic [1688] ca şi a acrilonitrilului, metacrilonitrilului, anhidridelor Lenchs şi a aldehidei formice pe poli-(alcool-vinilic) [1712—1715].

2.9.8.1.10 Grefarea compuşilor macromoleculari ce au grupe cu azot

G. Greber şi G. Egle [1682] descriu formarea aducţilor mono şi disodici ai copolimerilor stiren-acrilonitril şi utilizarea lor drept centri în grefarea cu acrilonitril sau 2- şi 4-vinil-piridină:



[2—1193]

Caracterului radical-ionic al produsului intermediar i se datorește gelifierea. Folosind același suport H. T a k i d a și T. M o r i y a m a [1688] au grefat aldehida acetică.

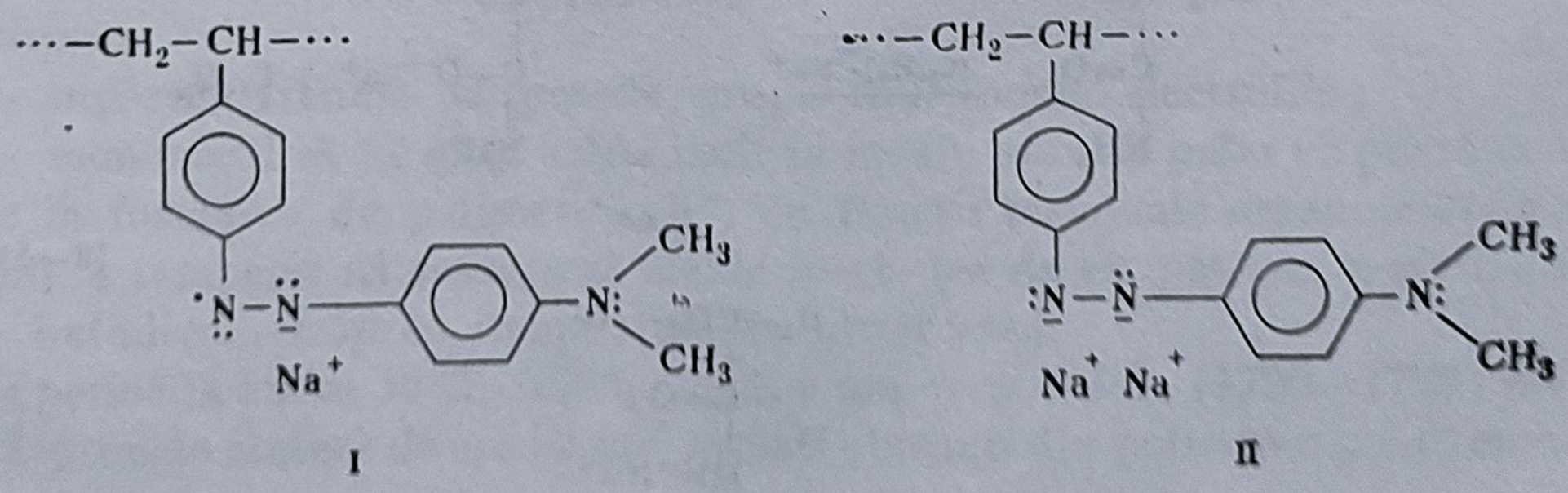
În ultimii ani complecșii metalelor alcaline ai bazelor S c h i f f macromoleculare poli-(vini-anil-metalele) sînt utilizați ca inițiatori polifuncționali în diferite reacții de grefare.

H. R i n g s d o r f [1716] propune un mecanism de inițiere a monomerilor vinilici cu metal-anili, mecanism care sugerează posibilitatea folosirii unui nou tip de inițiatori macromoleculari în sinteza copolimerilor.

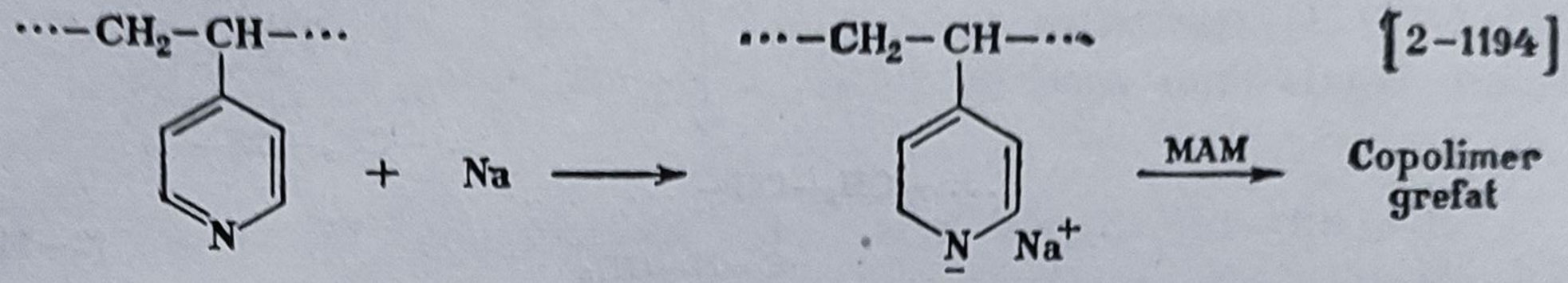
D. B r a u n și W. N e u m a n [1690] grefează prin intermediul radical-anionilor unui copolimer de stiren-*p*-vinil-benzofenonanil (cu 80% Na) acrilonitril și metacrilat de metil.

O altă cale propusă de aceiași autori pentru realizarea de centrii activi în grefarea pe lanț macromolecular rezidă în sodarea grupelor azo. În vederea grefării, copolimerii de stiren-*p*-vinil-*p*'-dimetilaminoazobenzen sînt activați cu naftalen-sodiu în tetrahidrofuran.

Aductul monosodic (*I*) adiționează numai acrilonitrilul, în timp ce compusul disodic corespunzător (*II*), este capabil să inițieze polimerizarea metacrilatului de metil și a acrilonitrilului, dar nu inițiază polimerizarea stirenului:



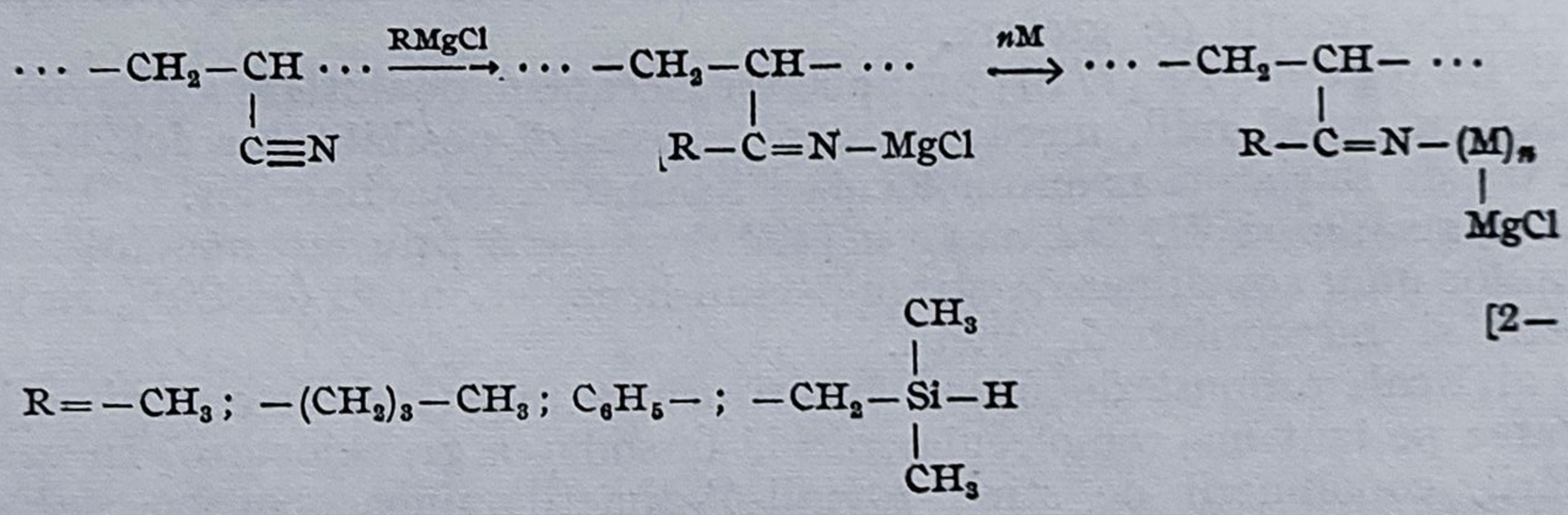
C. G o u t i e r e [1674] grefează în nucleu poli-(4-vinil-piridina) prin tratare cu sodiu metalic în tetrahidrofuran :



[2–1194]

Mai tîrziu A. D o n d o s [1717] grefează pe aceeaşi cale poli-(2-vinil-piridină).

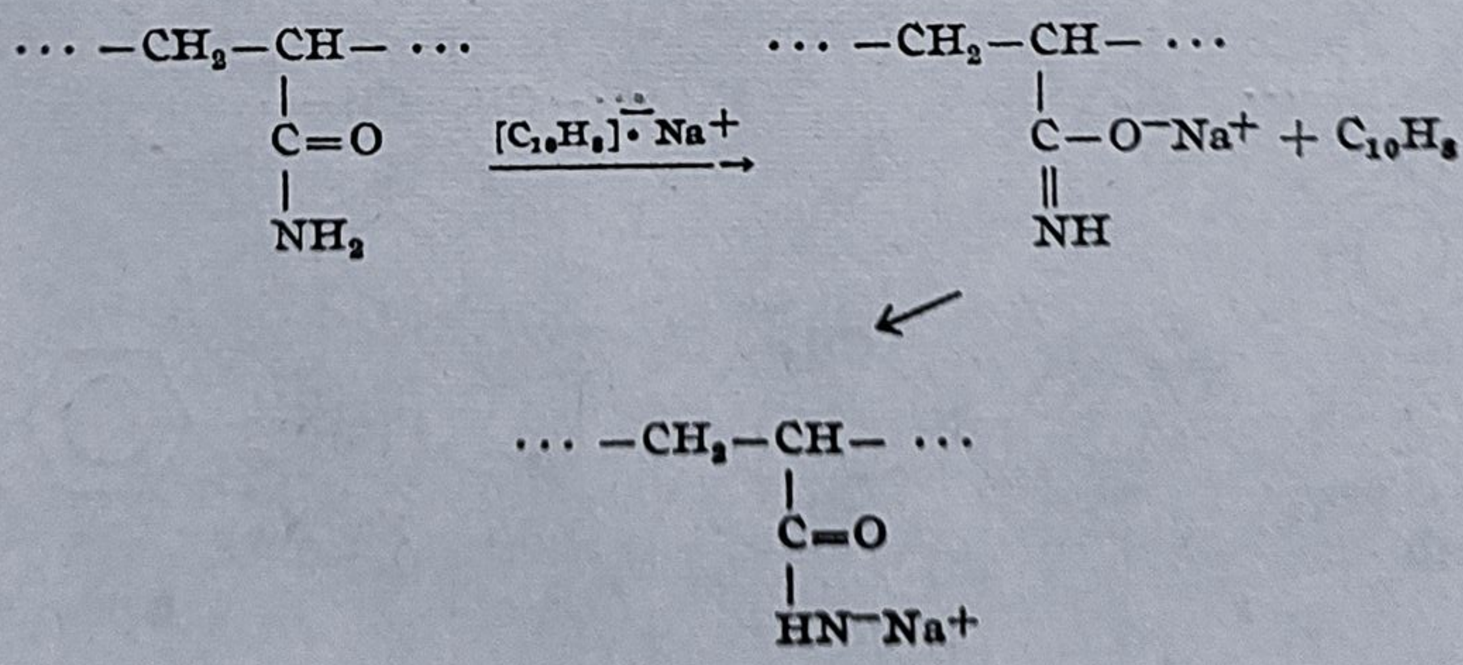
În sfîrşit, este cunoscut că legătura triplă din nitrili poate adiţiona şi compuşi organo-magnezieni cu formare de cetimine macromoleculare ce hidrolizează uşor cu apa sau cu acizii diluaţi. Activitatea acestei noi clase de catalizatori anionici se datoreşte legăturii N—Mt, puternic polare. Pe această cale, G. G r e b e r şi G. E g l e [1718] obţin copolimeri grefaţi cu acrilonitril, vinilpiridină sau metacrilat de metil plecînd cu un suport de stiren-acrilonitril. Clorurile de butil-magneziu, fenil-magneziu sau di-metil-sililmetil-magneziu utilizate în aceste studii, adiţionează la gruparea nitrilică existentă în polimerul suport :



[2–1195]

R = $-CH_3$; $-(CH_2)_3-CH_3$; C_6H_5- ; $-CH_2-Si(CH_3)_2-H$

Amidele macromoleculare, de exemplu copolimerul stiren-anilamida au fost folosite de H. T a k i d a şi T. M o r i y a m a [1688] în scopul grefării aldehidelor după următorul mecanism :



[2–1196]

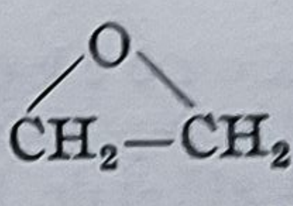
2.9.8.1.11. Grefarea prin dezactivare carbanionică

Dezactivarea carbanionilor poate fi:

a) protonică, sau

b) prin compuși electrofili.

În primul caz ea se produce în prezența protonilor generați de substanțe ca: alcool, apă, acid, fenol, iar în cel de-al doilea datorită unor compuși electrofili:



CH_3CH_2Cl, CH_3COOCH_3, CH_3COCl; $C_6H_5CH_2Cl$; $CH_2—CH_2$ etc.

Dacă funcțiunile halogenuri, esteri, anhidride, etc. sînt centrii activi ai unui polimer ce se află în prezența unor lanțuri macromoleculare cu grupe finale carbanionice, acestea se vor fixa pe polimerul suport printr-o reacție de dezactivare. Factorul hotărîtor în acest tip de sinteză este raportul polimer „viu"/grupă funcțională, raport ce va determina în esență gradul de grefare.

Dezactivarea carbanionică prin funcția ester imprimă produsului obținut o particularitate: gruparea carbonilică creiată la joncțiunea polimer suport — ramificație, poate reacționa, atunci cînd condițiile sterice permit — cu un nou lanț de polimer viu, conducînd la două grefe pe un același centru al catenei suport. O astfel de reacție de dezactivare pe cetone, a fost descrisă pentru prima oară de către J. Trotman și M. Szwarc [1719], iar existența unei „duble grefări" pe funcția esterică este pusă în evidență de către J. O'Malley și R. H. Marchessault [1708]. De menționat faptul că hidrogenul carbonului terțiar adiacent grupei carbonil este labil și poate, în consecință, dezactiva protonic polistirenul „viu" ceea ce explică prezența polistirenului homopolimer în toți copolimerii obținuți prin acest procedeu.

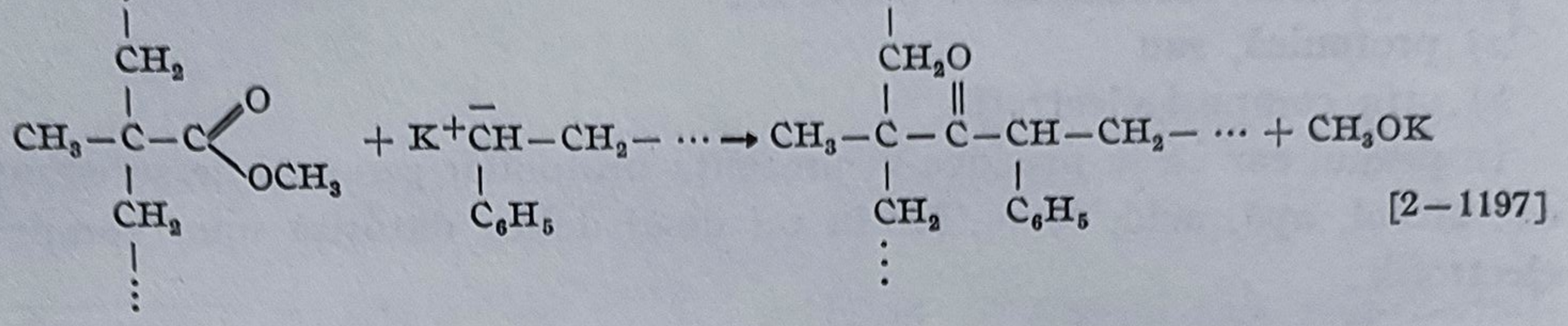
Deși literatura oferă numeroase exemple de grefări după acest principiu metoda este totuși limitată la un număr mic de sisteme din următoarele motive:

— suportul trebuie să posede grupe funcționale electrofile;

— monomerii să fie aleși astfel încît în mediu aprotic polar să poată conduce la formarea de polimeri „vii", cu funcții terminale organo-metalice, stabili la temperaturi scăzute și mediu inert (ca de ex.: stiren, α-metil-stiren, butadienă, izopren, metacrilat de metil etc.).

În perioada anilor 1960—1963, P. Rempp și colab. [1720—1725] prezintă primele sinteze de copolimeri grefați obținuți din polistiren „viu" mono

carbanionic (inițiat de izopropil-potasiu în THF), dezactivat cu poli-(metacrilat de metil) conform reacției:



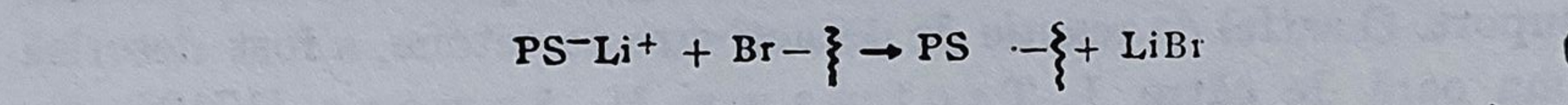
[2—1197]

A. A. Korotkov și colab. [1726—1727] obțin pe aceeași cale copolimeri polistiren-poli-(metacrilat de metil) sau cu alți poli-(metacrilați). Metoda a fost utilizată și de J. O'Malley și colab. [1708, 1728, 1729] într-o variantă nouă; ea constă în dezactivarea polistiril-anionului cu poliesteri sau poli-(propiolactone), bloccopolimeri în amestec cu homopolimeri sau produși cu masă moleculară scăzută.

J. A. Gervasi și colab [1730] ca și G. A. Andreeva și colab. [1731] dezactivează polistirenul „viu" cu polistiren clormetilat.

În anul 1969, F. Candau și P. Rempp [1732] obțin polimeri de tip pieptene prin dezactivarea polistirenului „viu" cu derivați halogenați ai polistirenului.

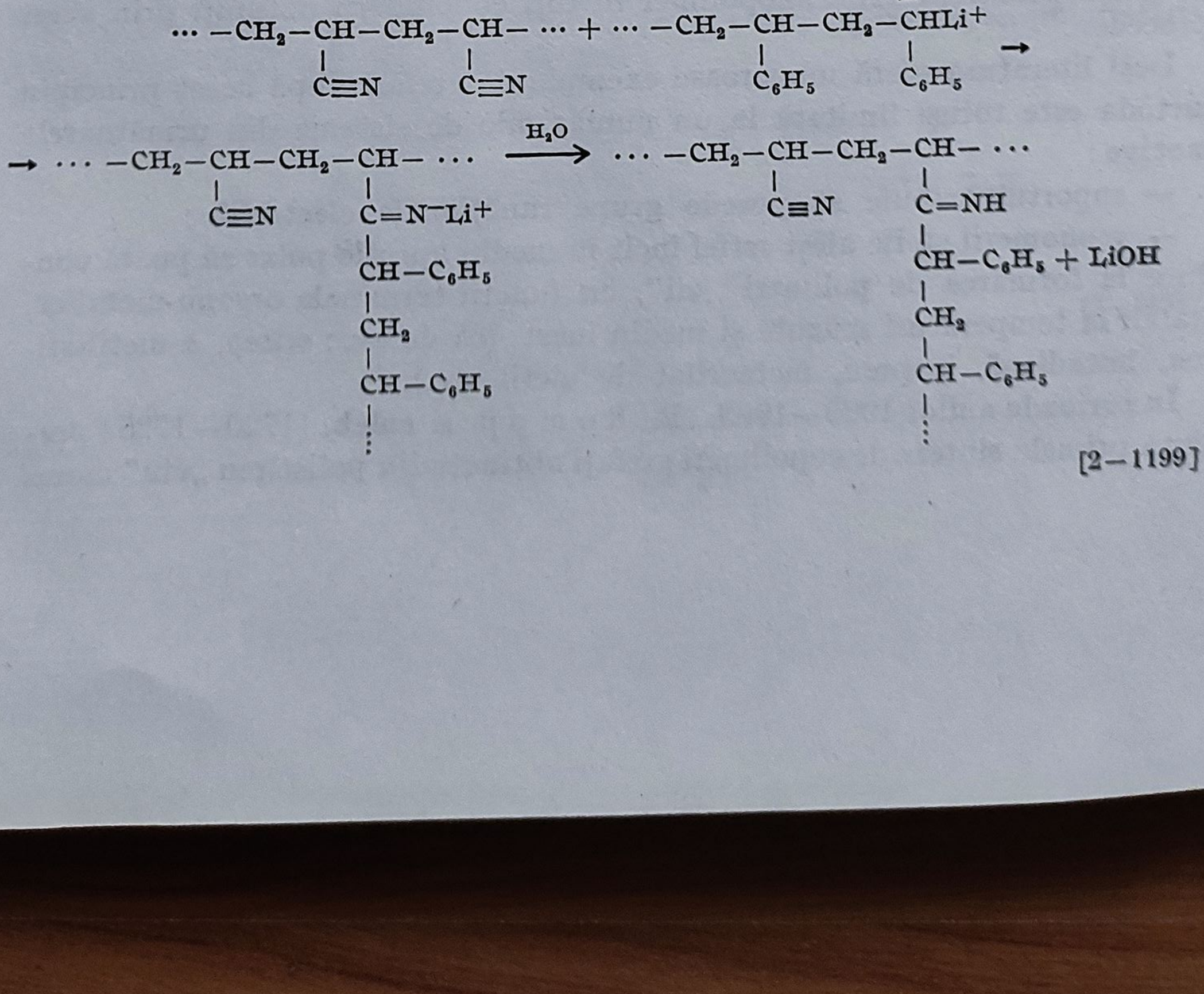
B. W. Brooks [1733] realizează grefarea cu polistiren „viu" a unor copolimeri bromurați izobutilenă-izopren, izobutilenă-butadienă, în baza reacției:



[2—1198]

Pe de altă parte Y. Minoura și colab. [1734] au realizat copolimeri grefați pe bază de poliizopren și polietilenă clorurată.

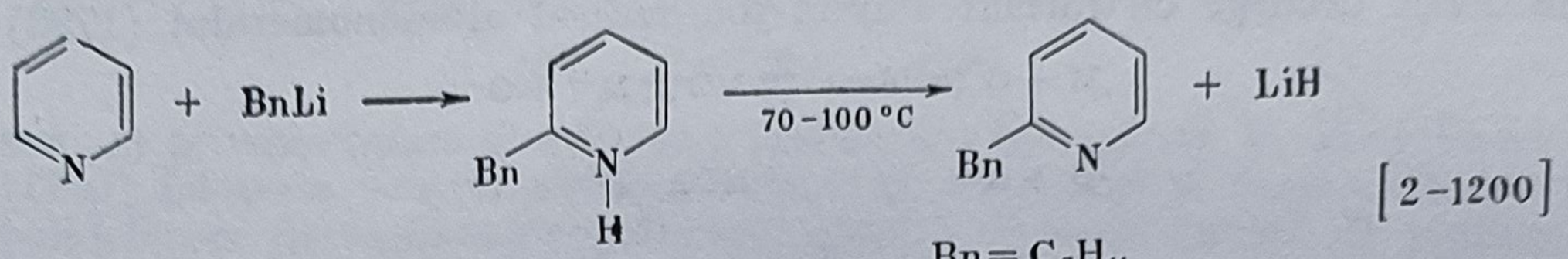
Folosind drept suport poli-(acrilonitrilul), G. A. Andreeva și colab. [1735] realizează copolimeri grefați prin dezactivarea polistirenului „viu". Grefarea are loc astfel:



[2—1199]

J. A. G e r v a s i și colab. [1736] obțin grefe cu poziție precis determinată prin interacțiunea polistirenului „viu" cu nitrili bifuncționali.

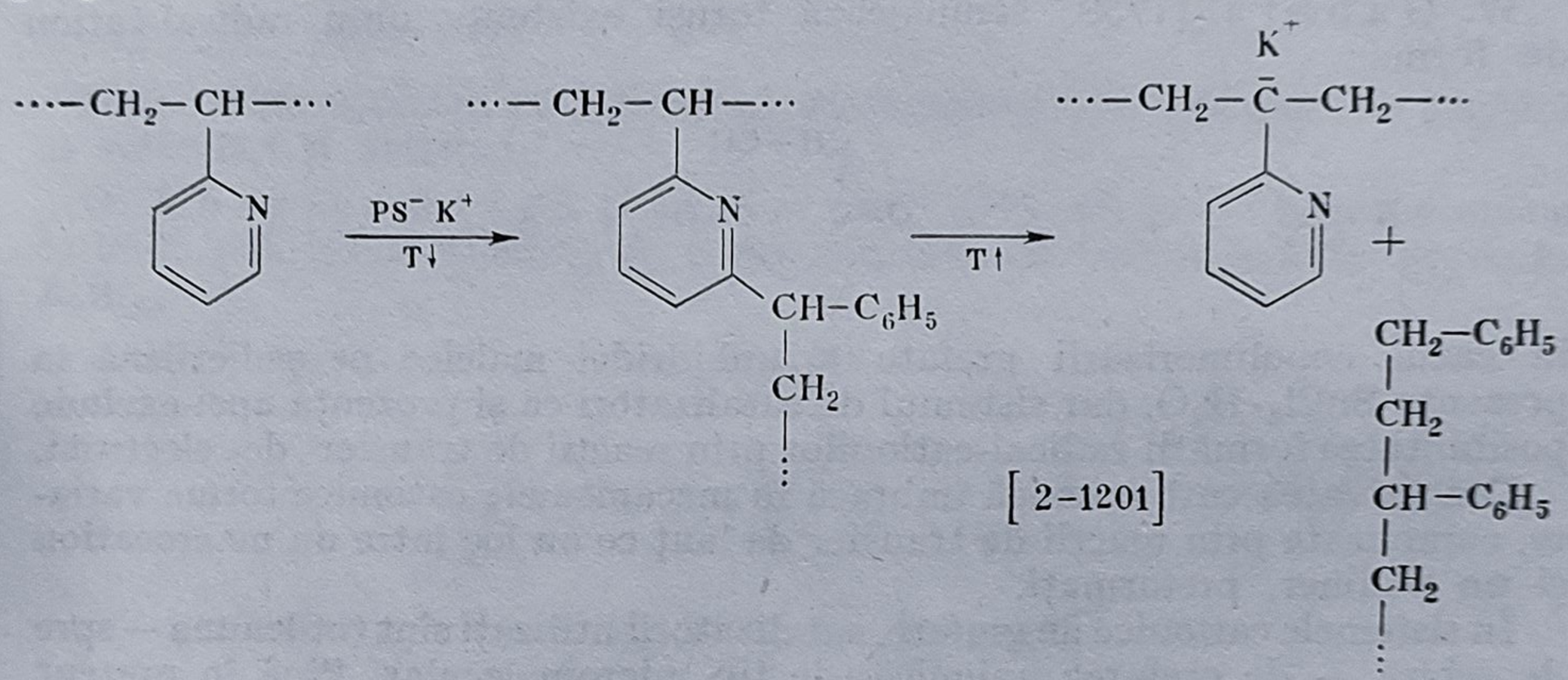
Dezactivarea polistirenului „viu" cu poli-(2-vinilpiridina) a fost studiată de A. D o n d o s și P. R e m p p [1737]; ea se bazează pe comportarea particulară a nucleului piridinic în prezența compușilor organo-metalici. Metalarea heterociclului are loc în urma unei reacții de adiție, iar produsul obținut, se descompune cu ușurință la acțiunea temperaturii:



[2–1200]

$Bn = C_5H_{11}$

Prin aceiași schemă se produce adiția compusului organo-metalic macromolecular preformat, iar prin ridicarea temperaturii are loc eliminarea progresivă a grefelor formate în primul stadiu al reacției:



[2–1201]

În toate cazurile de dezactivare carbanionică descrise se constată că procesul implică în general trei stadii separate și anume:

— obținerea unui polimer-suport convenabil sau transformarea acestuia în vederea formării unor grupe funcționale adecvate;
— sinteza polimerului viu (viitoarea grefă) și
— cuplarea polimerilor preformați prin dezactivare.

2.9.8.2. Grefarea prin mecanisme cationice

Metodele de obținere a copolimerilor grefați prin mecanisme cationice pot fi clasificate, prin analogie cu cele anionice în:

— metode bazate pe inițierea carbocationică;
— metode bazate pe dezactivarea carbocationică.

Prima grupă de metode folosește adiția unui proton sau macrocation la o olefină sau oxid ciclic după schema generală:

$$I^+ + CH_2{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow I{-}CH_2\overset{+}{\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}}H \qquad [2-1202]$$

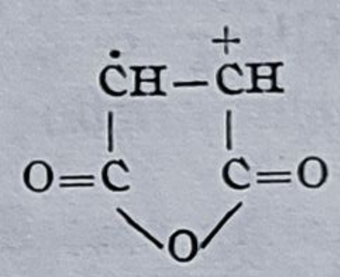
Inițierea carbocationică prin transfer de electron avînd drept intermediar un EDA decurge cu formarea unui ion radical al monomerului [1738]:

$$M + O\ (oxidant) \rightleftarrows MO \rightleftarrows M^+ + O^- \qquad [2-1203]$$

$$D + A \qquad EDA \quad D^+ + A^-$$

Radical cationul format ($\dot{C}H_2-\overset{+}{\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}}H$) este independent, fapt ce exclude posibilitatea unei grefări prin asemenea transfer de electroni.

W. Gabara [1739] semnalează totuși existența unui radical-cation de forma:



în cazul copolimerizării grefate a anhidridei maleice pe polietilenă în prezența $SnCl_4 \cdot H_2O$, dar sistemul de catalizatori ca și prezența apei exclude posibilitatea formării radical-cationilor prin reacții de transfer de electroni.

Dezactivarea carbanionică îmbracă în mecanismele cationice forme variate, complicate prin reacții de transfer de lanț ce au loc între un macrocation și un polimer, preformați.

În sistemele cationice de grefare, catalizatorii utilizați sînt totdeauna — spre deosebire — de grefarea anionică, de tip micromolecular. Pînă în prezent literatura citează doar sisteme constituite din acizi Lewis și cocatalizatori macromoleculari. Grefările propriu-zise sînt însoțite de reacții de transfer de lanț, reticulări sau ciclizări, specifice mecanismelor cationice.

Inițierea carbocationică constă, în principiu, în formarea de carbocationi de-a lungul lanțului macromolecular și grefarea unor monomeri polimerizabili prin mecanisme cationice.

Acest procedeu este cumva limitat de numărul relativ restrîns de monomeri susceptibili de polimerizare cationică. În astfel de sisteme, suportul va îndeplini funcția de cocatalizator macromolecular — capabil să complexeze cu catalizatorul micromolecular MtXn.

Conform acestor precepte (vezi și polimerizarea cationică), natura cocatalizatorului va fi determinantă pentru structura perechii ionice.

Este de așteptat deci ca utilizarea unei game largi de cocatalizatori — respectiv de polimeri suport — să conducă la scheme cinetice particulare și neunitare.

Cocatalizatorii macromoleculari, prin analogie cu cei micromoleculari se aleg după structura lor chimică. Această condiție va limita numărul de polimeri-suport aplicați în grefarea cationică; practic se folosesc polimerii halogenați și cei care conțin hidrogen mobil.

Complecșilor activi ce se pot forma cu aceste două grupe de polimeri li se atribuie următoarele structuri:

$$MtXn + PX' \rightleftarrows [PX'.MtXn] \rightleftarrows P^+[X'.MtXn]^- \qquad [2-1204]$$

$$MtXn + PH \rightleftarrows H^+[PMtXn]^-$$

În ce privește prima grupă, cea a polimerilor halogenați P. H. P l e s c h [1740] folosește pentru grefarea indenului, stirenului și *trans*-stilbenului, poli-(clorura de vinil) sau copolimerul clorură de vinil clorură de viniliden în prezența $AlCl_3$ sau $TiCl_4$ în nitrobenzen.

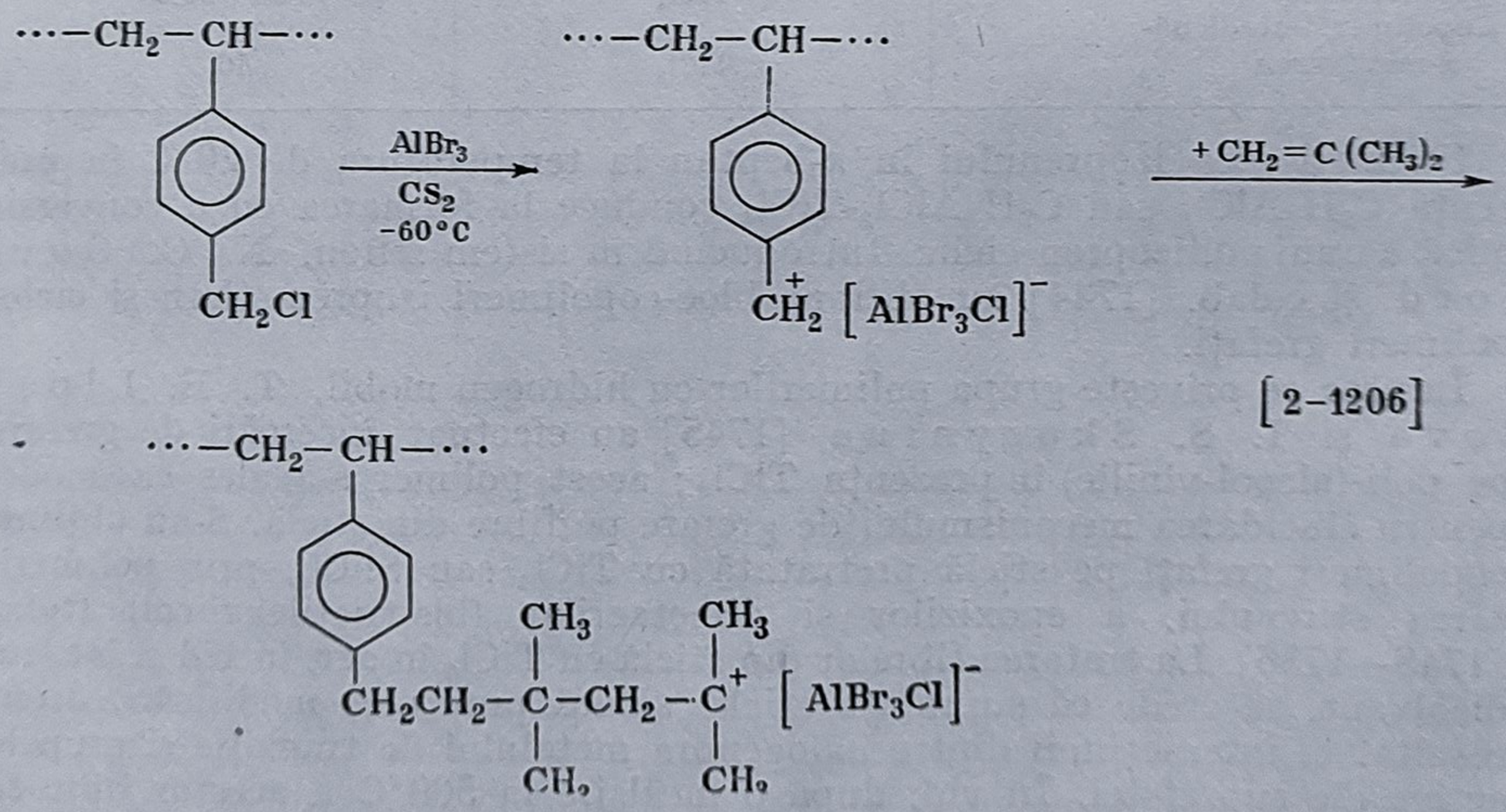
$$\cdots -CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}- \cdots \xrightarrow{AlCl_3} \cdots -CH_2-\overset{+}{C}H-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}- \cdots \qquad [2-1205]$$

$$[AlCl_4]^-$$

$$\xrightarrow{+CH_2=CHR} \text{copolimer grefat.}$$

Datorită reactivității accentuate a ionilor carbonium, grefarea este însoțită de reticulări și destrucții.

G. K o c k l e m b e r g h și G. S m e t s [1741] au grefat prin mecanism cationic poli-(clormetilstirenul) (cocatalizator) cu izobutilenă în prezența $AlBr_3$:



[2-1206]

S-a realizat un grad de grefare de 5—18%; concomitent au loc reacții secundare de reticulare și formarea unei cantități mari de poliizobutilenă.

Recent, J. M i n o u r a și colab. [1742] au realizat grefarea cationică a stirenului pe butilcauciuc clorurat cu $SnCl_4$ în ciclohexan. Studiile cinetice sînt printre puținele încercări de tratare cantitativă a grefării ionice.

Adaosul unor substanţe polare (ca de ex. nitrobenzen) atrage o creştere a vitezei de grefare pînă la circa 200 %, ca efect al disocierii perechii ionice. În astfel de condiţii viteza de grefare (Vg) este dată de relaţia:

$$V_g = k_g[\mathrm{M}]\ [\mathrm{SnCl_4}]\{[\mathrm{P-Cl}] + [\mathrm{H_2O}]\}$$

în care:

k_g este constanta vitezei reacţiei de grefare;

M — sirenul;

P—Cl = butilcauciuc clorurat.

Tabela 212 conţine creşterile în greutate la grefarea izobutilenei în prezenţa diferiţilor acizi Lewis [1743] pe polidiene şi polidiene cloruráte.

Tabela 212

Grefarea izobutilenei pe diferite polidiene [1743]

Polimerul suport	Catalizatorul	% grefat
Copolimer butadienă-2-clor propilenă	$TiCl_4$	87
Copolimer butadienă-2-clor-propilenă	VBr_4	80,5
Copolimer butadienă-2-clor-propilenă	$MoCl_5$	88,5
Copolimer butadienă-2-clor-propilenă	$VOCl_3$	64—84
Policloropren	$GaBr_3$	66
Policloropren	$GaCl_3$	43—77
Poliizopren	$AlCl_3 + TiCl_4$	92
Polibutadienă	$TiCl_4$	86—90,5
Copolimer butadienă-α-metilstiren	$TiCl_4$	46

Polimerizarea izoprenului în *n*-heptan la temperatura de 20°C în prezenţa $C_2H_5AlCl_2$ sau $C_2H_5AlCl_2$-$TiCl_4$ conduce la formarea cu o conversie mică a unui poliizopren ciclic. Introducînd în sistem stiren, N. G. Gaylord şi colab. [1744] au obţinut bloc-copolimeri izopren-stiren şi ciclopolimeri grefaţi.

În ceea ce priveşte grupa polimerilor cu hidrogen mobil, T. E. Lipatova şi I. S. Skorynina [1745] au efectuat încercări de grefare pe poli-(alcool-vinilic) în prezenţa $TiCl_4$; acest polimer s-a ales ca model pentru elucidarea mecanismului de grefare pe fibre din sticlă. S-au obţinut copolimeri grefaţi pe sticlă pretratată cu $TiCl_4$ sau $SnCl_4$, prin polimerizarea stirenului, a epoxizilor şi dimetacrilat (bis-trietilenglicol) ftalat [1745—1756]. La tratarea fibrelor din sticlă cu $TiCl_4$ în aer, în vid şi într-un dizolvant, se crede că suprafaţa sticlei suferă puternice modificări, drept rezultat al interacţiunii dintre halogenura metalului de tranziţie şi grupele active ale suprafeţei. În vid, după o încălzire la 500°C a acestor fibre se obţine o grefare de numai 1%. În prezenţa apei (adsorbite), suprafaţa sticlei se modifică:

În aceste condiții, numărul hidroxililor scade și își fac apariția noi defecte de structură. În urma unor studii se ajunge la concluzia că hidroxilii situați pe suprafața fibrei și moleculele de $TiCl_4$ formează centrii activi ai procesului de grefare. S-a stabilit că la efectuarea grefării în mediu de clorură de etil, acest dizolvant îndeplinește rol de cocatalizator.

Halogenura poate interacționa cu suprafața sticlei în două moduri:

a) prin formarea complexului activ cu grupele OH, complex ce este suficient de nestabil pentru a permite grefarea;

b) interacțiunea cu defectele electronodonoare ce au rolul de a consolida fibra.

Datorită unor astfel de defecte o mică cantitate de Ti^{4+} este transformată în Ti^{3+}. $TiCl_4$ fixat la grupele OH constituie un acid mai tare decît $TiCl_4$, iar legătura Si—O devine puternic polarizată. Monomerul interacționează cu complecșii de tipul $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH\cdot TiCl_4$ formînd o legătură puternică Si—C conform schemei:

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH.TiCl_4 + CH_2=\underset{|}{\overset{|}{CH}} \rightarrow -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-CH_2-\overset{+}{\underset{|}{\overset{|}{CH}}}[TiCl_4.OH]^- \qquad [2-1207]$$

C_6H_5 C_6H_5

Creșterea lanțului are loc ca și la polimerizarea cationică. Adsorbția și orientarea monomerului, prin formarea complexului π, cu grupele OH, micșorează mobilitatea moleculelor de stiren, ceea ce face ca lanțurile polistirenului grefat să posede un oarecare grad de stereoregularitate.

Fundamentarea modului de interacțiune a $TiCl_4$ cu polimerii polihidroxilați a constituit obiectul unor cercetări interesante întreprinse de S. Hider și R. H. Marchessault [1747]. Prin studii privind sistemele alcooli-metale tranziționale, folosite drept catalizatori, ei probează absorbția $TiCl_4$ în celuloză și etilceluloză. Pe modele de tipul 2,3 butan-diol sau *cis-* și *trans-* 1,2-ciclohexandiol s-a stabilit existența unor forme ionice. Reacțiile alcoolilor cu $TiCl_4$ pot fi prezentate astfel:

$$TiCl_4 + ROH \rightleftarrows ROTiCl_3 + HCl$$

$$ROTiCl_3 + 2ROH \rightleftarrows ROTiCl_3(ROH)_2 \qquad [2-1208]$$

Prezența grupelor electronodonoare în dioli conduce la formarea de chelați sau compuși macromoleculari insolubili. Se ajunge la concluzia că proporția de oxigen din celuloză (nu numai cel hidroxilic) ce ia parte la complexare este funcție de raportul diol/$TiCl_4$.

H. Akiyama și colab. [1748, 1749] au grefat în prezența $TiCl_2$, VCl_3, VCl_2, metacrilat de metil, acrilamidă, acid acrilic, și 2-metil-5-vinilpiridină pe bumbac cianoetilat și oximat. Nu se semnalează nimic deosebit în legătură cu posibilitatea formării unor grefe stereoregulate în condițiile reacției deși natura catalizatorilor folosiți ar fi trebuit să conducă la un astfel de rezultat.

Lucrările, destul de puține din acest domeniu, se limitează la experimentări sumare, de multe ori fără a fi însoțite de formularea sau explicitarea mecanismelor de reacție. Astfel L. Roy și colab. [1750] au realizat în clorură de metilen grefarea diacetilcelulozei cu glucoză sau 1,2-O-izopro-

piliden-α-*d*-xilofuranoză în prezența BF_3 la 20° și 40°C. Se presupune că ionul carbonium se formează la C_1 al restului de anhidroglucoză. Procesul este însoțit de depolimerizarea suportului și formarea unor cantități mari de homopolimer. Rezultate optime se obțin pentru raportul monomer-catalizator și monomer-celuloză de 2 : 1. Pe de altă parte G. Rausing și colab. [1751] obțin în prezența unor acizi Lewis (BF_4, $AlCl_3$, $SnCl_4$), grefarea celulozei cu izobutilenă și α-metilstiren; se propune următorul mecanism:

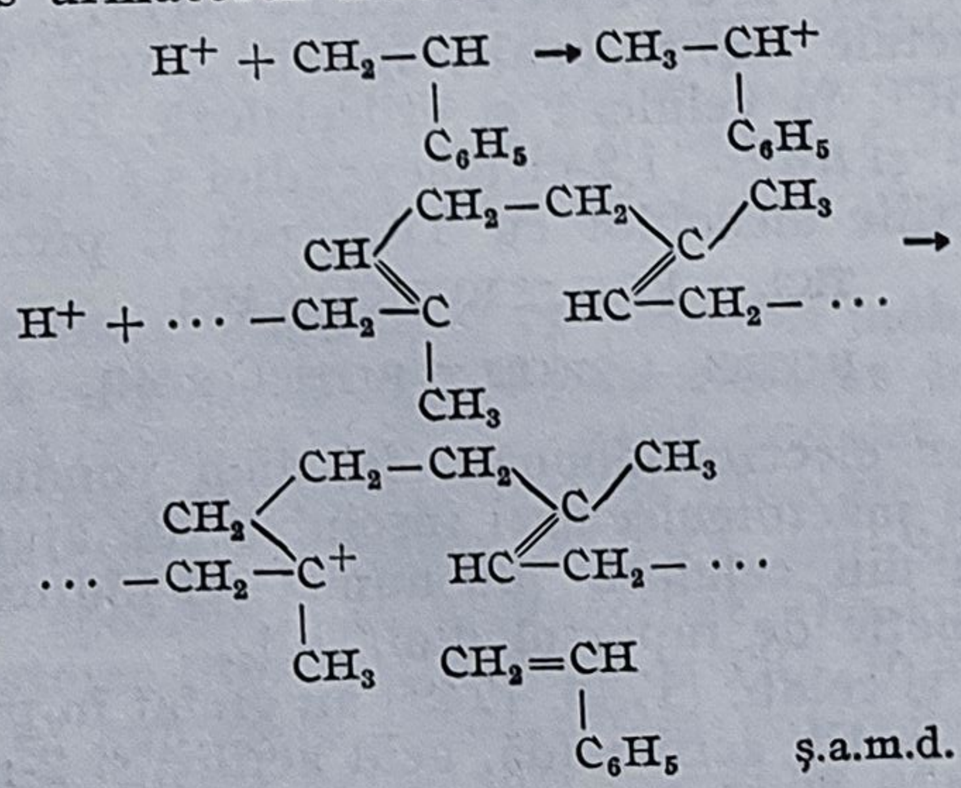
$$R-Cel=CHOH+BF_3 \rightarrow R-Cel=\overset{\overset{H}{|}}{\underset{+}{C}}[HOBF_3]^-$$

$$\xrightarrow{CH_2=C(CH_3)_2} R-Cel=CH-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}+[HOBF_3]^- \xrightarrow[-80°]{nCH_2=C(CH_3)_2} \text{copolimer grefat}$$

[2—1209]

Dezactivarea carbocationică are la bază în fapt un transfer de lanț prin mecanism ionic sau substituții aromatice de tip electrofil. În astfel de situații, grefarea sau reticularea este efectul unor reacții de transfer de lanț cu un ciclu aromatic.

Y. Ueno și colab. [1752] au grefat în mediu de ciclohexan, stiren pe cauciuc natural. Se evidențiază faptul că adăugarea unui acid Lewis sau protonic la soluția cauciucului natural determină o ciclizare prin protonizare. Prezența în sistem a unui monomer convenabil conduce simultan la reacții de ciclizare și reticulare. Utilizînd $SnCl_4$, se stabilește efectul concentrației componenților și a temperaturei asupra vitezei și eficienței grefării. S-a propus următorul mecanism:

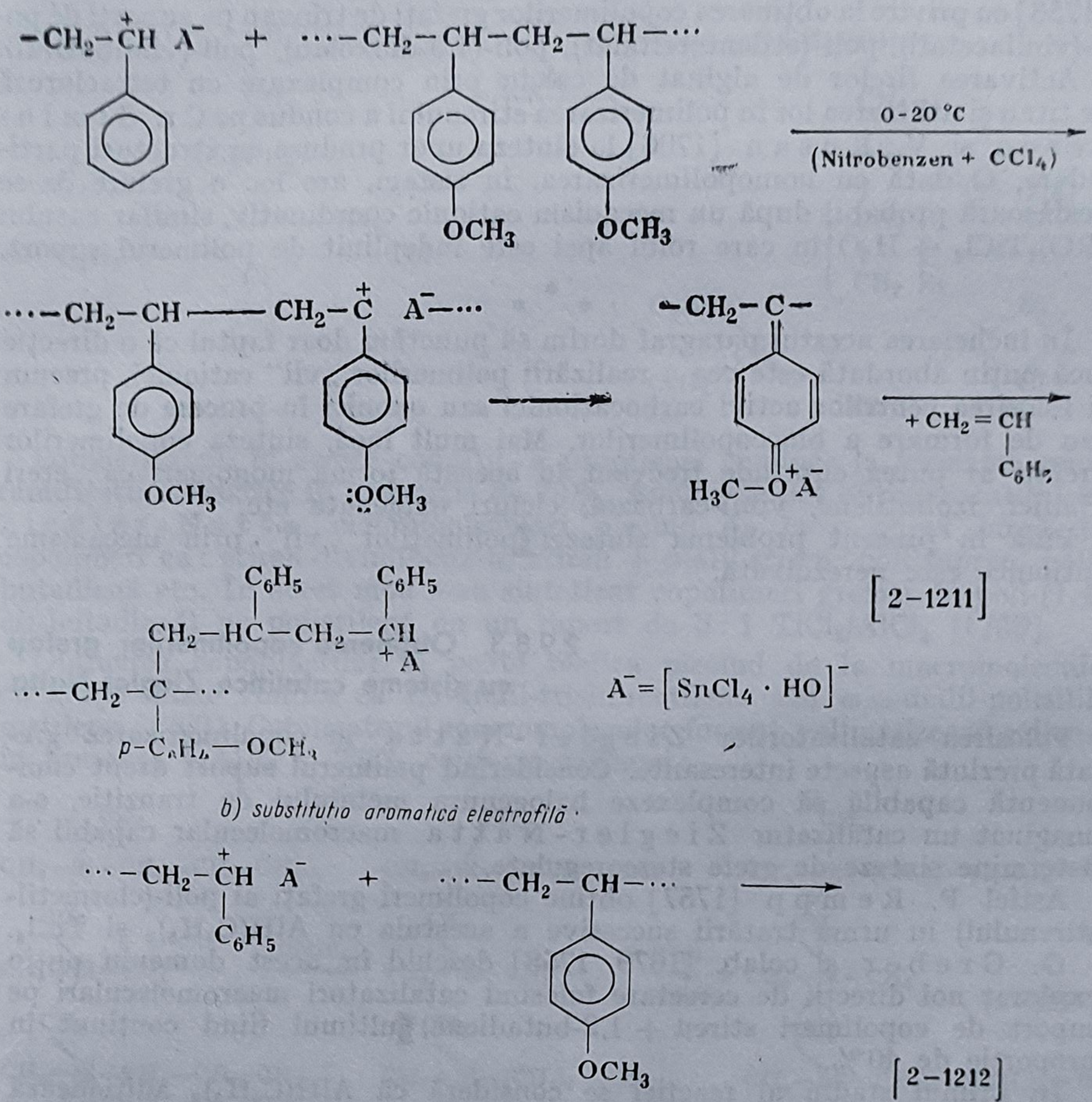


[2—1210]

O direcție interesantă de cercetare este cea a lui H. C. Haas și colab. [1753, 1754] care urmăresc grefarea cationică a unor derivați de polistiren. S-au utilizat drept monomeri, eterii vinil-*n*-butilic, vinil-etilic, izobutilene, N-vinil-pirolidona, sau pinene, toți fiind accesibili unor mecanisme cationice. Datorită condițiilor de reacție care favorizează polimerizarea rapidă a acestor compuși, nu s-au obținut copolimeri grefați. Singurul sistem care a dat rezultate este cel constituit din poli-(*p*-metoxistiren) + stiren +

$SnCl_4 + H_2O$. Formulată general grefarea se poate desfășura în următoarele direcții :

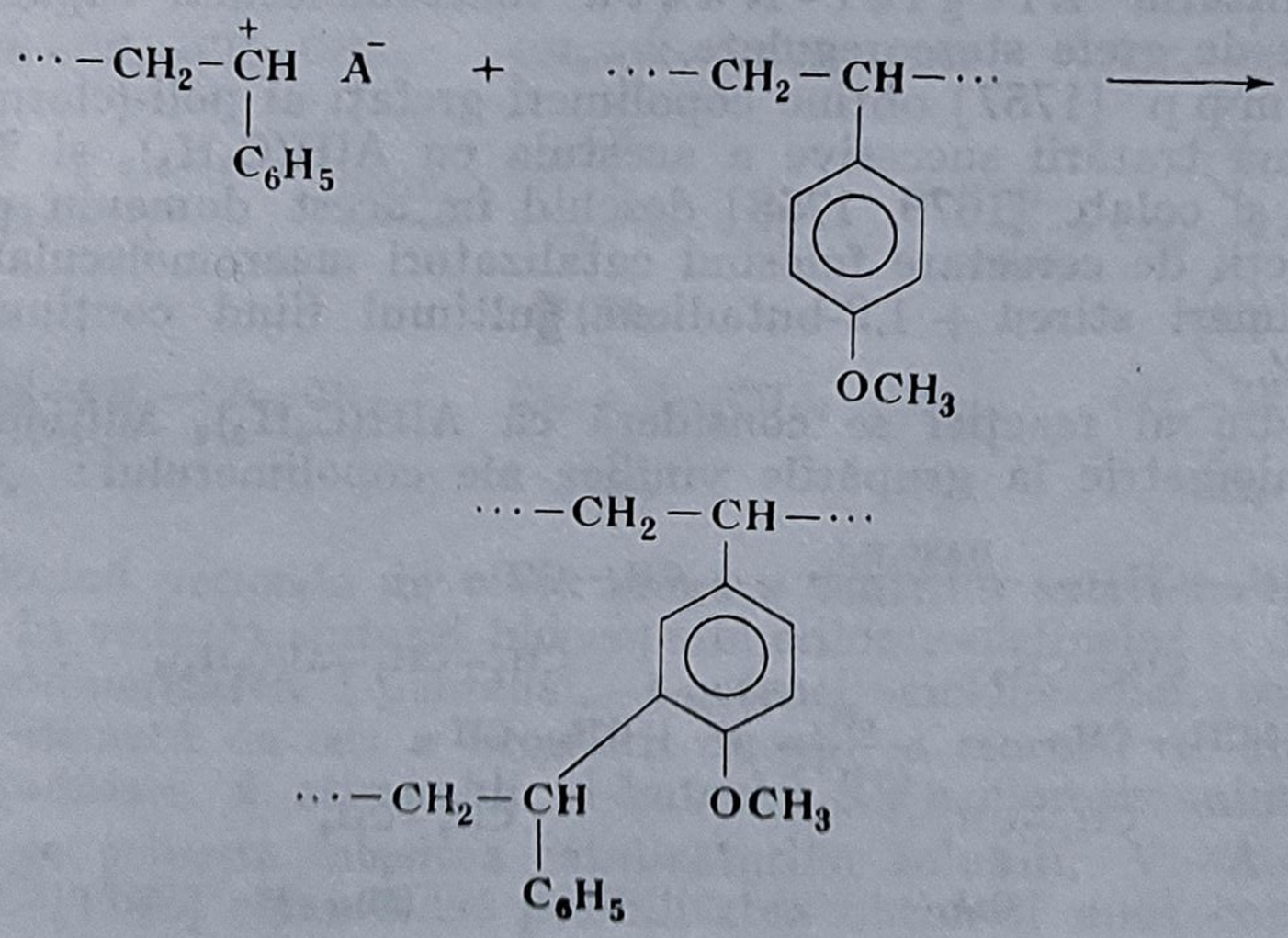
a) transfer ionic de lanț :



[2–1211]

$A^- = [SnCl_4 \cdot HO]^-$

b) substituție aromatică electrofilă :



[2–1212]

C. Rozemberg [1755] semnalează sinteza unor copolimeri grefaţi prin transfer ionic de lanţ pe poli-(eterul vinil-butilic) şi pe poli-(oximetilene), la 50°C în prezenţa catalizatorilor de tipul $(C_2H_5)_2O^+ \cdot SbCl_6^-$.

Pe aceiaşi linie se înscrie şi lucrarea lui W. Jaaks şi W. Kern [1756] cu privire la obţinerea copolimerilor grefaţi de trioxan pe suporţi de poli-(vinilacetali), poli-(etilentereftalat), poli-(1,3-dioxolan), poli-(vinilbutiral).

Activarea firelor de alginat de calciu prin complexare cu tetraclorură de titan şi utilizarea lor în polimerizarea stirenului a condus pe Cr. Simionescu şi V. Rusan [1706] la sinteza unor produse cu structuri particulare. O dată cu homopolimerizarea, în sistem, are loc o grefare ce se desfăşoară probabil după un mecanism cationic coordinativ, similar cazului $(RO)_2TiCl_2 + H_2O$ în care rolul apei este îndeplinit de polimerul suport.

* * *

În încheierea acestui paragraf dorim să punctăm doar faptul că o direcţie încă puţin abordată este cea a realizării polimerilor „vii" cationici, precum şi folosirea centrilor activi carbocationici sau oxonici în procese de grefare sau de formare a bloccopolimerilor. Mai mult încă, sinteza copolimerilor grefaţi ar putea cuprinde frecvent în această formă monomeri ca: eteri vinilici, izobutilene, vinil-carbazol, cicluri oxigenate etc.

Pînă în prezent problema sintezei polimerilor „vii" prin mecanisme cationice este nerezolvată.

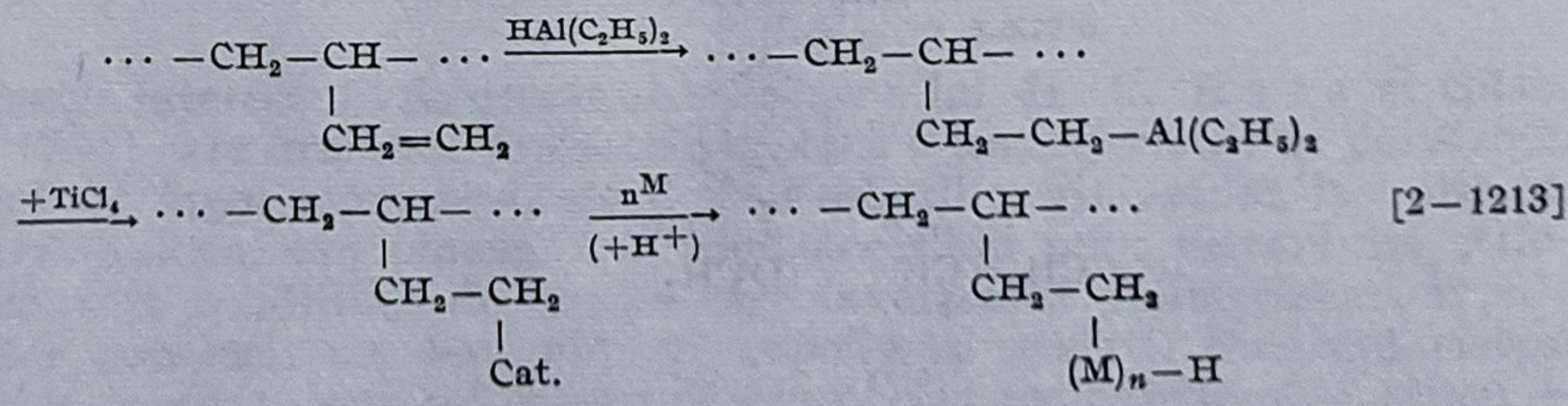
2.9.8.3. Obţinerea copolimerilor grefaţi cu sisteme catalitice Ziegler-Natta.

Folosirea catalizatorilor Ziegler-Natta în copolimerizarea grefată prezintă aspecte interesante. Considerînd polimerul suport drept componentă capabilă să complexeze halogenura metalului de tranziţie, s-a imaginat un catalizator Ziegler-Natta macromolecular capabil să determine sinteze de grefe stereoregulate.

Astfel P. Rempp [1757] obţine copolimeri grefaţi ai poli-(clormetilstirenului) în urma tratării succesive a acestuia cu $AlH(C_2H_5)_2$ şi $TiCl_4$.

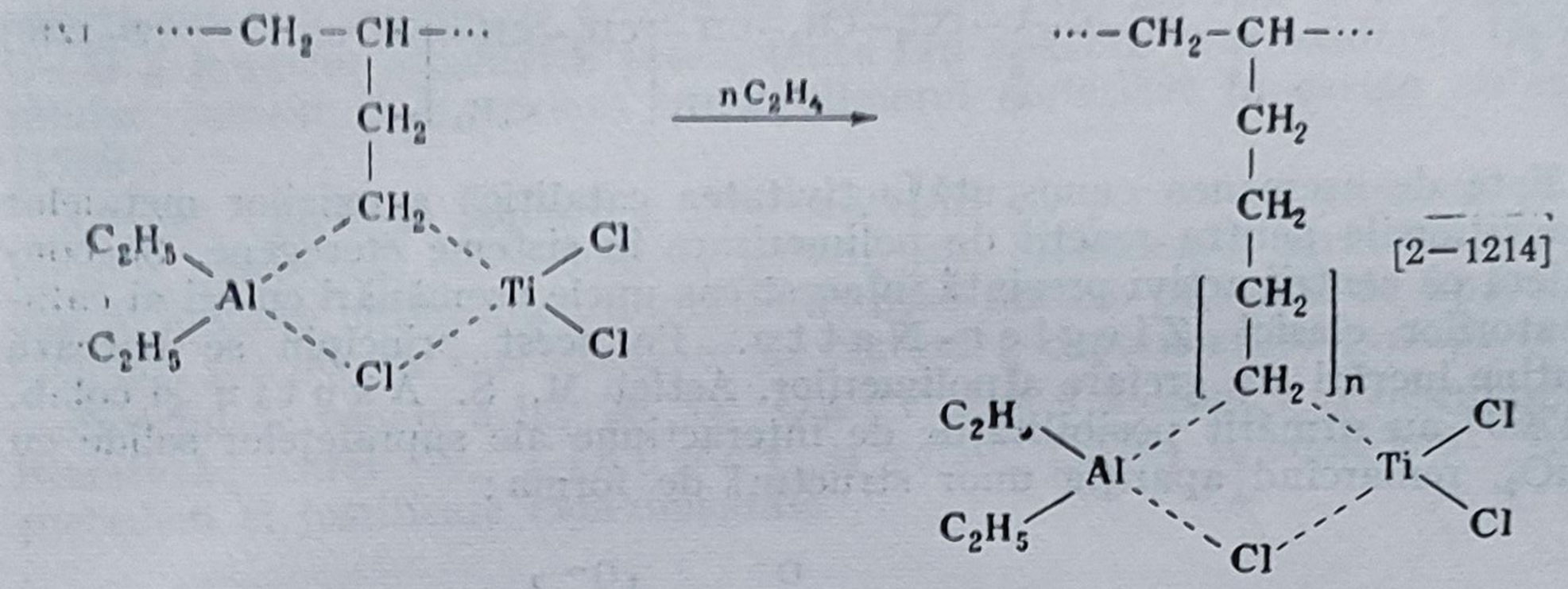
G. Greber şi colab. [1679, 1758] deschid în acest domeniu puţin explorat noi direcţii de cercetare folosind catalizatori macromoleculari pe suport de copolimeri stiren + 1,2-butadienă, ultimul fiind conţinut în proporţie de 40%.

În primul stadiu al reacţiei se consideră că $AlH(C_2H_5)_2$ adiţionează selectiv şi stoechiometric la grupările vinilice ale copolimerului:



[2—1213]

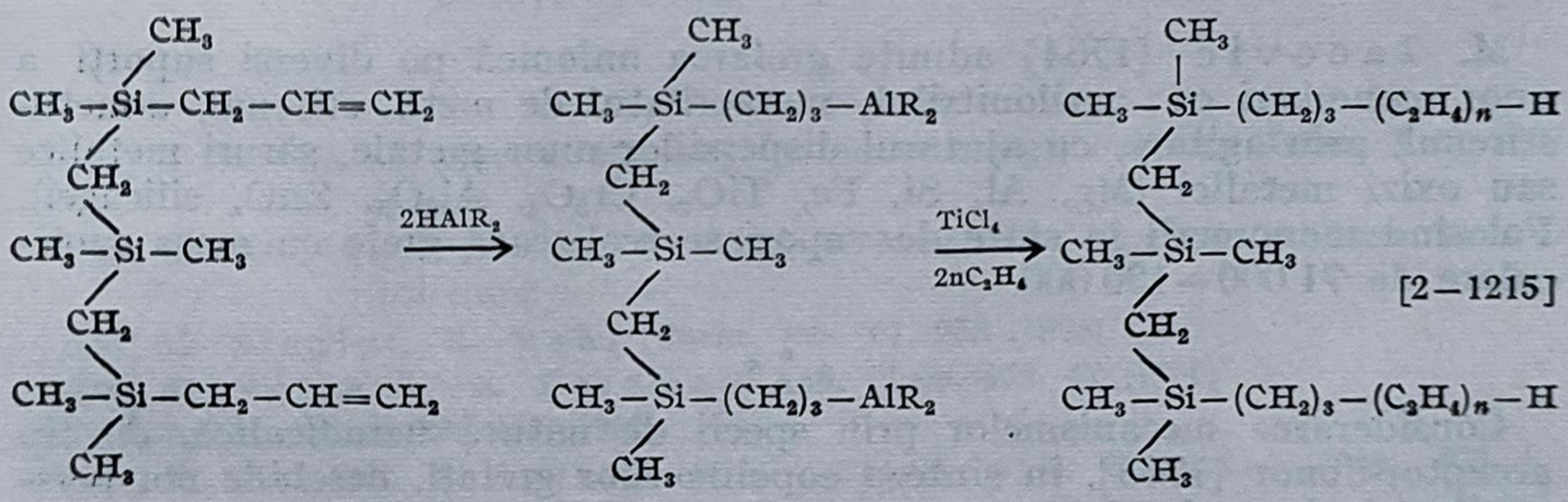
Cel de al doilea stadiu admite complexarea cu halogenura de Ti și grefarea monomerului (M). Ramificarea de la carbonul γ înlesnește o puternică polarizare a legăturii C—Al îndreptată spre polimer, deci o reacție preferențială în această poziție determinantă pentru grefare:



[2—1214]

Polimerizarea, în aceste condiții, a propilenei conduce la formarea unor ramificații izotactice în proporție de 70%. Analog se pot obține catalizatori Ziegler-Natta macromoleculari plecînd de la o gamă largă de copolimeri ca: stiren-divinilbenzen, stiren + *p*-alil-stiren, poliizopren, polibutadienă etc. În acest mod s-au sintetizat copolimeri grefați de poli-(1,4-*cis*-butadienă) pe polietilenă cu un raport de 3 : 1 $TiCl_3/AlCl_3$ [1759].

Obținerea copolimerilor se poate realiza plecînd de la macromolecule cu grupe finale vinilice ca 1,5-dialil-trisililmetilene sau ω,ω-dialil-polisililmetilene [1760]. Catalizatorul macromolecular format polimerizează etilena în prezența $HAlR_2$ și $TiCl_4$ conform schemei:

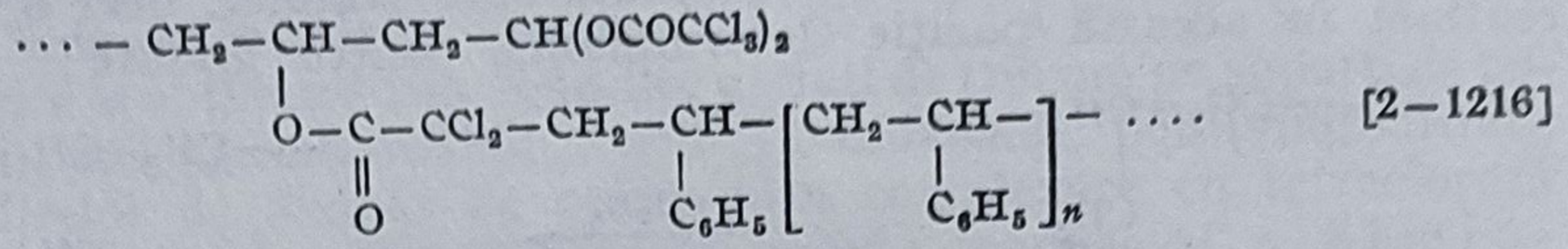


[2—1215]

Folosind perioada de viață lungă a centrilor activi în sistemele $AlCl_3$ + $TiCl_4$ în vederea sintezei bloccopolimerilor α-olefinelor și dienelor s-a realizat polimerizarea 1-pentenei, 1-octenei, ciclohexenei, butadienei, izoprenului urmată de cea a bromurii de alil, a clorurii de alil, a izoprenului, a butadienei, a stirenului, 1-butenei sau a cloroprenului [1761].

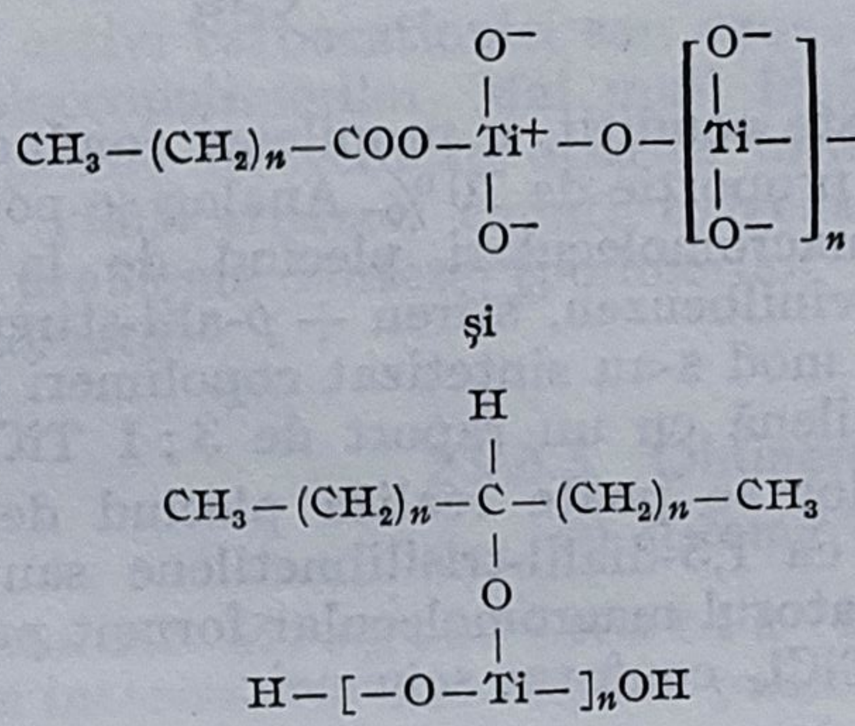
În ce privește folosirea catalizatorilor solubili, V. A. Karghin și colab. [1762] semnalează posibilitatea obținerii unui copolimer grefat la

polimerizarea stirenului pe poli-(viniltricloracetat) în prezenţa acetilacetonaţilor metalelor tranziţionale. Acestuia i se atribuie următoarea structură:



[2—1216]

Este de asemenea cunoscută activitatea catalitică a oxizilor metalelor tranziţionale pentru reacţii de polimerizare în sisteme eterogene. Se consideră că centrii activi prezintă în acest caz unele asemănări cu cei ai catalizatorilor clasici Zieglер-Natta. Pe acest principiu se bazează puţine lucrări de grefare a polimerilor. Astfel M. S. Akutin şi colab. [1763] au urmărit posibilităţile de interacţiune ale suprafeţelor solide cu TiO_2, remarcînd apariţia unor structuri de forma:



[2—1217]

M. Iacovic [1764] admite grefarea anionică pe diverşi suporţi a unor monomeri ca: acrilonitrilul, metacrilatul de metil, stirenul, α-metilstirenul, prin agitare, cu ajutorul dispersiilor unor metale, săruri metalice sau oxizi metalici (Mg, Al, Si, Fe, TiO_2, Cr_2O_4, Al_2O_3, ZnO, silicagel). Folosind monomerii în stare de vapori se realizează grefe cu mase moleculare de 71 000—130 000.

* * *

Considerarea mecanismelor prin specii de natură neradicalică, de tip acceptor-donor [1765], în sinteza copolimerilor grefaţi, deschide noi perspective de investigaţie în acest domeniu.

Recenta ipoteză este formulată în anul 1971 de către N. G. Gaylord, care propune şi argumentează un nou mecanism de polimerizare a monomerilor polari pe celuloză în prezenţa sistemelor redox [1766, 1767] sau în absenţa iniţiatorilor cu următoarele particularităţi esenţiale:

— polimerul suport este considerat ca un agent de complexare [1768] în activarea monomerilor acceptori şi o matriţă în ordonarea complecşilor de transfer de sarcină;

— reacţia de iniţiere presupune extragerea unui proton de la monomerul inclus în complexul acceptor-donor, de către radicalii prezenţi în sistem ;

— lanţul macromolecular sintetizat, fie că se grefează pe polimerul suport printr-o reacţie de terminare (probabil prin inserţia sa la legătura C—H a grupelor aldehidice preexistente sau apărute prin oxidare), fie că rămîne detaşat şi reprezintă homopolimerul sintetizat în aceste sisteme [1769].

Această expunere sumară a noii concepţii cu privire la grefarea polimerilor hidroxilaţi cu monomeri polari, prin intermediul sărurilor cerice, sau în absenţa iniţiatorilor, aduce în atenţie, după o perioadă de aparentă alcamie, problemele mecanismelor de sinteză a copolimerilor grefaţi.

Punctul de vedere a lui N. G. Gaylord a început a fi discutat în literatură ; astfel W. Lindway şi colab. [1770] îl consideră „fără precedent şi justificare experimentală".

* * *

După cum s-a putut constata din parcurgerea acestui de al doilea volum, el constituie o sinteză — realizată după cele mai noi date de specialitate — asupra polimerizării prin mecanisme ionice în principal şi a altor metode înrudite de obţinere a polimerilor organici.

Bibliografie

[989] R. W. Lenz. *Organic, chemistry of Synthetic High Polymers.* Inters, Publ. 1967, pp. 407
[990] W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael, A. Thal. Chem. Ber., 47, 473 (1914)
[991] K. Ziegler, K. Bahr. Chem. Ber. 61, 253 (1928)
[992] W. Schlenk, E. Bergman. Ann. Chem. 479, 42 (1930)
[993] British Patent 339 243 (1930)
[994] K. Ziegler, F. Grossman, H. Kliener, O. Schafer, Ann., 473, 1, (1929)
[995] M. E. P. Friedrich, C. S. Marvel. J. Ann. Chem. Soc., 52, 376(1930)
[996] R. G. Beamen J. Am. Chem. Soc. 70, 3115 (1948)
[997] N. D. Scott, J. W. Walker, V. C. Hanley. J. Am. Chem. Soc. 58, 2442, (1936)
[998] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich. J. Am. Chem. Soc. 78, 2656, (1956)
[999] F. W. Stavely şi alţii. Ind. Eng. Chem. 48, 778 (1956)
[1000] Y. Landler. Compt. Rend. 230, 539(1950)

[1001] C. Walling, E. R. Briggs, W. Cummings, F. R. Mayo. J. Am. Chem. Soc. 72, 48 (1950)
[1002] M. Szwarc, J. J. Hermans. J. Polymer Sci. B, 2, 815 (1964)
[1003] W. C. E. Higginson, N. S. Wooding. J. Chem. Soc. 74, 760, (1952)
[1004] M. Szwarc. Nature 178, 1168 (1956)
[1005] S. E. Bresler, B. L. Erusalimski. Fizica i himia makromolecul Izdat Nauca. Moskva 1965, pp. 336—373
[1006] M. Shima, D. Bhattacharyya, J. Smid, M. Szwarc. J. Am. Chem. Soc. 85, 1306 (1963)
[1007] C. Overberger, L. Arond, D. Tanner, J. Taylor, T. Alfrey. J. Am. Chem. Soc. 74, 4850 (1952)
[1008] A. T. Blomquist, W. J. Tapp, J. R. Johnson. J. Am. Chem. Soc. 67, 1519, (1945)
[1009] H. Gilbert, F. F. Miller, S. J. Averill, R. F. Schmidt, F. D. Stewart, H. L. Trumbull. J. Am. Chem. Soc. 76, 1074 (1954)
[1010] D. J. Cram. Chem. Eng. News 41, 92 (1963)
[1011] J. P. Kennedy, A. W. Langer. Jr. Fortschr. Hochpolymer Forsch., 3, 544 (1964)
[1012] K. F. O'Driscoll, A. V. Tobolsky. J. Polymer Sci. 35, 259 (1959)
[1013] F. J. Welch. J. Am. Chem. Soc. 82, 6000 (1960)
[1014] B. L. Erusalimski, J. G. Krasnoselskaia, V. V. Mazurek. Vysokomol. Soed. 6, 1294 (1964)
[1015] B. A. Dolgoplosk, B. L. Erusalimski, A. P. Kavunenko, A. V. Merkurieva. Vysokomol. Soed. 4, 1333 (1962)
[1016] D. I. Glusker, R. Gallucio, R. Evans. J. Am. Chem. Soc., 86, 187 (1964)
[1017] D. L. Glusker, E. Stiles, B. Yoncoskie. J. Polymer Sci. 49, 297 (1961)
[1018] R. Waack, M. A. Doran. J. Org. Chem. 32, 3395 (1967)
[1019] D. J. Worsfold, S. Bywater. Can. J. Chem. 38, 1891 (1960)
[1020] R. Waack, M. Doran. Polymer, 2, 365 (1961)
[1021] A. A. Morton, E. Grovenstein Jr. J. Am. Chem. Soc. 74, 5434 (1952)
[1022] K. Yoshida, T. Morikawa. Sci. Ind. Osaka 27, 80 (1953) Chem. Abstr. 49, 12033 (1955)
[1023] W. E. Goode, W. H. Snyder, R. C. Fettes. J. Polymer Sci. 42, 367 (1960)
[1024] W. H. Puterbaugh, C. R. Hauser. J. Org. Chem. 24, 416 (1959)
[1025] L. Reich, A. Schindler. *Polymerization by organometallic Compounds*. Intersc. Publ. (1966), pp. 229
[1026] F. E. Matthews, E. H. Strange. Brit. Pat. 24.790 (1910)
[1027] C. Harries. Ann., 383, 313 (1911)
[1028] B. J. Mc. Clelland. Chem. Rev. 64, 301 (1964)
[1029] J. E. Mulvaney, C. G. Overberger, A. M. Schiller. Fortschr. Hochpolymer Forsch. 3, 106 (1961)
[1030] O. F. Solomon, Th. Fisler. Materiale plastice 6, No. 6, 322—325 (1969)
[1031] A. Abkin Trans. Faraday Soc. 32, 286 (1936)
[1032] F. Schue. Bull. Soc. Chim. France No. 4, 982 (1965)

[1033] G. Friedmann Bull. Soc. Chim. France No. 2, 698 (1967)
[1034] G. Friedmann. Ibid. Nr. 4, 1420 (1967)
[1035] G. Friedmann, Peintures, Pigments, Vernis 43, 457 (1967)
[1036] M. Szwarc. Usp. Himii 29, 1498 (1960)
[1037] M. Szwarc, J. Smid. Progress in Reaction Kinetics, 2. Pergamon Press, 1964, p. 219
[1038] J. Jagur-Grodzinski, M. Feld, S. L. Yang, M. Szwarc. J. Phys. Chem. 69, 628 (1965)
[1039] H. Kawazura. Makromol. Chem. 59, 201 (1963)
[1040] F. Wenger. Makromol. Chem. 36, 200 (1960)
[1041] R. C. Douthit, J. L. Dye. J. Am. Chem. Soc. 82, 4472 (1960)
[1042] C. G. Overberger, H. Yuki, N. Urakawa. J. Polymer Sci. 45, 127, (1960)
[1043] C. G. Overberger, E. M. Pearce, N. Mayes. J. Polymer Sci. 34, 109 (1959)
[1044] C. G. Overberger, A. M. Schiller. Polymer Preprints, 2, No. 2, 85 (1961)
[1045] S. Smith. J. Polymer Sci. 38, 259 (1959)
[1046] S. Inoue, T. Tsuruta, J. Furukawa. Makromol. Chem. 36, 77 (1959)
[1047] S. Inoue, T. Tsuruta, J. Furukawa. Makromol. Chem. 42, 12 (1960)
[1048] A. Zilkha, P. Neta, M. Frankel, J. Chem. Soc. (London) (1960) 3357
[1049] D. J. Morantz, E. Warhurst. Trans. Faraday Soc. 51, 1375 (1955)
[1050] H. Ringsdorf. Macromolecular Chemistry Symposium Prague, 1963
[1051] J. Y. Yang, W. E. Mc Even, J. Kleinberg. J. Am. Chem. Soc. 79, 1957, pp. 5833
[1052] C. Ungureanu, Cr. Simionescu, Materiale plastice 4, No. 4, 174, (1967)
[1053] M. Murphy, M. G. Carangelo, M. B. Ginaine, M. C. Markham J. Polymer Sci. A, 54, 107 (1961)
[1054] J. W. Breitenbach, H. Gobler. Monatsh 91, 202 (1960)
[1055] J. W. Breitenbach, Ch. Srna, O. F. Olaj Makromol. Chem. 42, 171, (1960)
[1056] J. W. Breitenbach, Ch. Srna. Pure Appl. Chem. 2, 245 (1962)
[1057] B. L. Funt, F. D. Williams. J. Polymer Sci. A, 2, 865 (1964)
[1058] B. L. Funt, S. N. Bhadani, Canad, J. Chem. 42, 2733, (1964)
[1059] B. L. Funt, S. N. Bhadani. J. Polymer Sci. (A) 3, 4191 (1965)
[1060] B. L. Funt, S. W. Laurent. Canad. J. Chem. 42, 2728 (1967)
[1061] N. Yamakaki, S. Nakahama, S. Kambara. J. Polymer Sci. B, 3, 57 (1965)
[1062] M. M. Baizer U.S.A. Patent 3245889; 12 april 1966 Chem. Abstr. 64, 1966, 19920 c.
[1063] F. Beck, K. H. Illers, J. G. Floss. Patent german 1210186, 3 feb. 1966; Chem. Abstr. 64, 1966, 12904 h.
[1064] F. C. Foster. Am. Chem. Soc. 74, 2299 (1952)
[1065] B. L. Funt, D. Richardson, S. N. Bhadani. Canad. J. Chem. 44, 711, (1966)
[1066] B. L. Funt, S. N. Bhadani, D. Richardson. J. Polymer Sci. A—1, vol. 4, 2871—2881 (1966)

[1423] S. I. Kumbara. Him. i tehn. polimerov 1, 91 (1963)
[1424] F. Nasirov, G. P. Karpaceva, B. E. Davîdov, B. A. Krenţel — Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Seria Himia 1275 (1964)
[1425] F. Nasirov, B. E. Davîdov, B. A. Krenţel. Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Seria Himia 6, 1009 (1965)
[1426] P. Teyssie, A. C. Korn-Giraro. J. Polymer Sci. A 2, 2849 (1964)
[1427] I. V. Nicolescu, A. Angelescu. Rev. Roumaine Chim. 12, 1261 (1967)
[1428] E. Angelescu, J. Găinar. Anal. Univ. Bucureşti, 42, 157 (1963)
[1429] C. Nicolau, E. Angelescu. Rév. Roumaine Chim. 10, 1 (1965)
[1430] I. V. Nicolescu, E. Angelescu. J. Polymer Sci. 3, 1227 (1965)
[1431] E. Angelescu. Lucrare de doctorat. Universitatea Bucureşti 1966
[1432] Cr. Simionescu, Sv. Dumitrescu. Revue Roumaine de Chim. 12, 407 (1967)
[1433] Cr. Simionescu, Sv. Dumitrescu. Plaste u. Kautschuk 15 (2) 84 (1968)
[1434] Sv. Dumitrescu. Teza doctorat Inst. politehnic Iaşi 1968
[1435] Cr. Simionescu, Sv. Dumitrescu. Makromol. Chem. 136, 47 (1970)
[1436] Cr. Simionescu, Sv. Dumitrescu. Brevet. R.S.R. 50973, 1967
[1437] Cr. Simionescu, Sv. Dumitrescu, M. Grovu. Preprints Volume, 3, p. 195, IUPAC International Simposium Budapest, 1969
[1438] Cr. Simionescu, Sv. Dumitrescu. Europ. Polym. J. 6, 635 (1970)
[1439] Cr. Simionescu, Sv. Dumitrescu, V. Percec. Makromol. Chem. 150 95 (1971)
[1440] T. Lixandru, Sv. Dumitrescu, F. Denes, B. Simionescu, M. Vîţă. Rev. gen. Caoutschouc, Paris, 48, (2), 193 (1971)
[1441] Cr. Simionescu, T. Lixandru, I. Mazilu, L. Tătaru. Makromol. Chem. 147, 69 (1971)
[1442] Sv. Dumitrescu, C. Ghirvu, Cr. Simionescu, V. Sahini. Bul. I.P.I. 14, (18) (1968)
[1443] Kim Tal Hen. teză doctorat Inst. politehnic Iaşi, 1969
[1444] Cr. Simionescu, S. Vasiliu. Plaste u. Kautschuk — 18, (4), 260 (1971)
[1445] Cr. Simionescu, V. Bulacovschi. Vysocomol. Soed. A 12, 7, 1469 (1970)
[1446] Cr. Simionescu, V. Bulacovschi. Plaste U. Kautschuk 17, 3, 165 (1970)
[1447] Cr. Simionescu, N. Asandei, F. Denes, M. Sandulovici, Gh Popa. Europ. Polymer J. 5, 427 (1969)
[1448] Cr. Simionescu, N. Asandei, F. Deneş, M. Sandulovici, Gh. Popa. Brevet R.S.R. 52, 088 (1969)
[1449] Cr. Simionescu, Sv. Dumitrescu, I. Negulescu, V. Percec, M Grigoraş, I. Diaconu, L. Goraş, M. Leancă. Vysokomol Soedineniya. — sub tipar.
[1450] Cr. Simionescu, Sv. Dumitrescu, V. Percec, I. Negulescu, I. Diaconu. J. Polymer Sci., C, — sub tipar.
[1451] H. Hagemeyer, M. Edwards. Him. i tehn. polim. No. 1, 146 (1964)
[1452] V. V. Amerik, F. I. Iacobson, B. A. Krenţel. Plast. massă, 8, 10 (1969)
[1453] E. W. Rees. Mod. Plastics 42, 98 (1964)
[1454] G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, I. Bassi. Makromol. Chem. 37, 149 (1960)
[1455] J. Furukawa, T. Saegusa. Makromol. Chem. 37 (1960), 37, 156
[1456] J. Furukawa, Makromol. Chem. 44/46, 398 (1961)

[1712] V. Avny, S. Migdal. A. Zilkha. Europ. Polymer. J. 2, 355 (1966)
[1713] A. Zilkha, Y. Avny. Israel J. of Chem. 3, 6, 207 (1966)
[1714] D. E. Paul, D. Lipkin, S. I. Weismann. J. Amer. Chem. Soc. 78, 116 (1956)
[1715] S. Sasson, A. Zilkha. Europ. Polymer J. 5, 315 (1969)
[1716] H. Ringsdorf. J. Polymer Sci. C—4, 987 (1964)
[1717] A. Dondos, Bull. Soc. Chim. de France 3, 910 (1967)
[1718] G. Greber, G. Egle. Makromol. Chem. 62, 196 (1963)
[1719] J. Trotman, M. Szwarc. Makromol. Chem. 37, 39 (1960)
[1720] Y. Gallot, P. Rempp, J. Parrod, J. Polymer Sci. B, 1 (6), 329 (1963)
[1721] Y. Gallot, P. Rempp, H. Benoit. Compt. rend. 253, 989 (1961)
[1722] G. Finaz, Y. Gallot, J. Parrod, P. Rempp. J. Polymer Sci. 58, 1363 (1962)
[1723] P. Rempp, V. I. Volkov, I. Parrod, Ch. Sadron. Bull. Soc. Chim. France 919 (1960)
]1724] P. Rempp. I. Parrod, G. Laurent, Y. Gallot. Compt. rend. 260, 903 (1965)
[1725] P. Rempp. Pure and Appl. Chem. 16, 408 (1968)
[1726] G. A. Andreeva, S. P. Mitzengendler, S. I. Socolova, A. A. Korotkov. Vysokomol. Soedineniya 8 (12) 2159 (1966)
[1727] S. P. Mitzengendler, G. A. Andreeva, K. I. Sokolova, A. A. Korotkov. Vysokomol. Soedineniya 4, 1366 (1962)
[1728] J. O'Malley, R. H. Marchessault. J. Phys. Chem. 70, 3235 (1966)
[1729] J. O'Malley, R. H. Marchessault. J. Polymer Sci. C—24, 179 (1968)
[1730] I. A. Gervasi, A. B. Gosnell, V. Stannet. J. Polymer Sci. C, 24, 207 (1968)
[1731] S. P. Mitsengendler, K. I. Sokolova, G. A. Andreeva. Vysokomol. Soedinenya (A) 9 (5), 1133 (1967)
[1732] F. Candau, P. Rempp. Makromol. Chem. 122, 15 (1969)
[1733] B. W. Brooks, Polymer Letters 5, 8, 641 (1967)
[1734] Y. Minoura, H. Hironaka, T. Kasabo, Y. Ueno. J. Polymer Sci. A—1, 6 (10) 2773 (1968)
[1735] G. A. Andreeva, S. P. Mitsengendler, A. A. Vorotcov. Vysokomol. Soedineniya. 11, 182 (1969)
[1736] J. A. Gervasi, A. B. Gosnell, D. K. Woods. J. Polymer Sci. A—1, 6, 859 (1968)
[1737] A. Dondos, P. Rempp. Compt. rend. 264, C, 869, (1967)
[1738] G. J. Balogh. Belgische Chem. Ind. 31, 2 (1966)
[1739] W. Gabara, Polymery 12 (4) 151, (1967)
[1740] P. H. Plesch. Encyclopedia of Polymer Sci. and Technology. Interscience Publ. vol. 3, 58 (1965)
[1741] G. Kockelbergh, G. Smets. J. Polymer Sci. 33, 227 (1958)
[1742] J. Minoura, T. Hanada, T. Kasabo, Y. Ueno. J. Polymer Sci. A—1, 4, 1665 (1966)
[1743] * * * B.A.S.F.A.G. Neth. Apl. 6, 606, 141, noemb. 9, (1966); Chem. Abstr. 66, 16, 66455 w (1967)
[1744] N. G. Gaylord, B. Matyska, I. Kossler, H. Krauserova. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Preprints 8 (1) 830 (1967)
[1745] T. E. Lipatova, I. S. Skorynina. J. Polymer Sci. 16, 2341 (1967)
[1746] T. E. Lipatova, I. S. Skorynina. Vysokomol. Soedineniya 6, 8, 1539 (1964)
[.747] S. Hider, R. H. Marchessault. J. Polymer Sci. C—II, 75 (1965)

[1748] H. Akiyama. Jap. 11, 237 (1962) Chem. Abstr. 59, 283 (1963)
[1749] H. Akiyama, K. Madai. Jap. 10, 936 (1962) Chem. Abstr. 59 (1963)
[1750] L. Roy, R. L. Wistler, G. Ruffini, R. E. Pyller. J. Polymer Sci, A, 6, 2501 (1968)
[1751] G. Rausing, S. Sunner. Tappi, 45 (1) 203 A (1962)
[1752] Y. Ueno, T. Kasabo, T. Hanada, Y. Minoura. J. Polymer. Sci. A—1, 5, 339 (1967)
[1753] P. M. Kamath, H. C. Haas. J. Polymer Sci. 24, 143 (1957)
[1754] H. C. Haas, P. M. Kamath, N. W. Schuler. J. Polymer Sci. 24, 85 (1957)
[1755] C. Rozemberg. Vysokomol. Soedineniya, 12, 2172 (1965)
[1756] W. Jaacks, W. Kern. Makromol. Chem. 83, 71 (1965)
[1757] P. Rempp. Pure and Appl. Chem. 16, 413 (1968)
[1758] G. Greber, G. Egle. Makromol. Chem. 64, 68 (1963)
[1759] I. Stedefeder. Fr. Pat. 15.04.101 Chem. Abstr. 69, 24, 97462 n (1969)
[1760] G. Greber, G. Egle. Makromol. Chem. 52, 184 (1962)
[1761] E. M. Fettes. Chemical reactions of Polymers — Interscience Publ. New York, pp. 873 (1964)
[1762] S. L. Davîdova, H. A. Plate, V. A. Karghin. Uspehii Khim. 37, 12, 2239 (1968)
[1763] M. S. Akutin, A. V. Uvarov, G. M. Ozerov. Vysokomol. Soedineniya 8 12, 2195 (1966)
[1764] M. Iacovic. Double Laison 110, 83 (1964) Chem. Abstr. 66, 12, 46641 a (1967)
[1765] N. G. Gaylord. IUPAC International Symposium on Macromolecular Chemistry. Budapesta 1969, p. 343
[1766] N. G. Gaylord, L. C. Anand. J. Polymer Sci. B, 10, 285, 305 (1972)
[1767] N. G. Gaylord. J. Polymer Sci. C, 137, 153 (1972)
[1768] N. G. Gaylord. J. Polymer Sci. 31, 247 (1970)
[1769] N. G. Gaylord. Polymer Preprints. Boston Meeting 13, 505 (1972)
[1770] W. Lindway, M. H. Quin, J. Harwood. Polymer Preprints 13, 2, 1035 (1972)

Biblioteca Facultății de Chimie

Coli de tipar: 16
Tiraj: 2500+110 ex. legate
Apărut: 1974

Întreprinderea Poligrafică Cluj
Str. Brassai nr. 5—7
Republica Socialistă România
Comanda nr. 690/5189

ERATA

Pag.	Rîndul	În loc de:	Se va citi:
15	Relaţia [2—925]	$Y\ddot{C}HCH_2-CH_2-\ddot{C}\bar{H}Y_1$	$\cdot CH_2-CHY-CH_2-\bar{C}HY_1$
	Relaţia [2—926]	$Y\ddot{C}\bar{H}CH_2-CH_2-\ddot{C}HY_1$	$\bar{C}HY-CH_2-CH_2-\dot{C}HY_1$
33	Relaţia [2—955]		
133	6 (În reacţie)	$C_5H_{11}CI$	$C_5H_{11}Cl$
145	În titlu 2.9.4.7.4	Poli-(alfin-oxizii)	Poli-(olefin-oxizii)
166	Relaţia [2—1114]	$CH_3-CHR[AlX_4]^-$	$CH_3-\overset{+}{C}HR[AlX_4]^-$
169	6 jos	MXn	MtX_n
192	Relaţia [2—1156] rîndul I din ecuaţie	$CH_2=CH$ | R	$CH_2=CH$ | OR
197	Relaţia [2—1161]	$SnCl^{2-}$	$SnCl_6^{2-}$